



TITLE:

金属複合化合物のX線化学状態定量
分析法に関する基礎研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

宮内, 宏哉

CITATION:

宮内, 宏哉. 金属複合化合物のX線化学状態定量分析法に関する基礎研究. 京都大学, 2010, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2010-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k15376>

RIGHT:

金属複合化合物の X 線化学状態定量分析法 に関する基礎研究

宮内 宏哉

目次

第1章 序論

| | |
|--------------------------|----|
| 1-1 金属複合化合物と X 線化学状態定量分析 | 1 |
| 1-2 研究目的 | 5 |
| 1-3 回折 X 線による化学状態分析 | 6 |
| 1-4 吸収 X 線による化学状態分析 | 11 |
| 参考文献 | 17 |

第2章 結晶構造定量分析

| | |
|--------------------------|----|
| 2-1 緒言 | 18 |
| 2-2 実験方法 | 19 |
| 2-2-1 X 線回折測定 | 19 |
| 2-2-2 二酸化チタン粉体試料 | 20 |
| 2-2-3 複合めっき試料 | 21 |
| 2-2-4 検討項目 | 22 |
| 2-3 結果と考察 | 23 |
| 2-3-1 試料充填量の定量結果への影響 | 23 |
| 2-3-2 繰り返し測定における強度変動 | 26 |
| 2-3-3 解析パラメータによる定量結果への影響 | 28 |
| 2-3-4 定量分析結果の補正 | 30 |
| 2-3-5 電解ニッケルめっきの配向補正定量分析 | 32 |
| 2-4 結言 | 36 |
| 参考文献 | 37 |

第3章 結晶子サイズ定量分析

| | |
|------------------------------|----|
| 3-1 緒言 | 38 |
| 3-2 実験方法 | 39 |
| 3-2-1 供試材 | 39 |
| 3-2-2 X線回折測定 | 40 |
| 3-2-3 検討項目 | 42 |
| 3-3 結果と考察 | 42 |
| 3-3-1 回折X線幅及び結晶子サイズ | 42 |
| 3-3-2 混合試料の回折X線幅・結晶子サイズと混合比率 | 44 |
| 3-3-3 受光スリットによる回折X線幅への影響 | 47 |
| 3-3-4 計測時間による回折X線幅への影響 | 49 |
| 3-3-5 ガラス塗布試料への応用 | 50 |
| 3-4 結言 | 52 |
| 参考文献 | 52 |

第4章 酸化状態定量分析

| | |
|------------------|----|
| 4-1 緒言 | 54 |
| 4-2 実験方法 | 55 |
| 4-2-1 供試材 | 55 |
| 4-2-2 X線回折測定 | 55 |
| 4-2-3 X線吸収分光分析 | 56 |
| 4-3 結果と考察 | 56 |
| 4-3-1 X線回折測定結果 | 56 |
| 4-3-2 X線吸収分光分析結果 | 58 |

| | |
|--------|----|
| 4-4 結言 | 61 |
| 参考文献 | 61 |

第5章 微量金属複合化合物の酸化状態定量分析

| | |
|----------------|----|
| 5-1 緒言 | 62 |
| 5-2 実験方法 | 64 |
| 5-2-1 供試材 | 64 |
| 5-2-2 X線吸収分光分析 | 65 |
| 5-2-3 組成分析 | 67 |
| 5-3 結果と考察 | 67 |
| 5-3-1 総クロム量 | 67 |
| 5-3-2 X線吸収分光分析 | 67 |
| 5-4 結言 | 73 |
| 参考文献 | 73 |

第6章 薄膜金属複合化合物の酸化状態定量分析

| | |
|-------------------------------------|----|
| 6-1 緒言 | 76 |
| 6-2 実験方法 | 78 |
| 6-2-1 供試材 | 78 |
| 6-2-2 X線吸収分光分析 | 78 |
| 6-2-3 Cr2p _{3/2} X線光電子分光分析 | 80 |
| 6-2-4 ジフェニルカルバジド吸光光度測定 | 80 |
| 6-3 結果と考察 | 81 |

| | | |
|-------|--|----|
| 6-3-1 | Cr K 端 X 線吸収分光分析 | 81 |
| 6-3-2 | Cr2p _{3/2} X 線光電子分光分析及びジフェニルカルバジド 吸光光度測定 | 85 |
| 6-3-3 | 分析・測定結果の比較及び検討 | 86 |
| 6-4 | 結言 | 89 |
| | 参考文献 | 89 |

第 7 章 結晶・非結晶複合化合物の化学状態定量分析

| | | |
|-------|-------------------------|-----|
| 7-1 | 緒言 | 93 |
| 7-2 | 実験方法 | 95 |
| 7-2-1 | 試供材 | 95 |
| 7-2-2 | リン酸吸着実験 | 96 |
| 7-2-3 | キャラクタリゼーション | 96 |
| 7-3 | 結果 | 97 |
| 7-3-1 | 元素分析 | 97 |
| 7-3-2 | SEM 像 | 98 |
| 7-3-3 | 窒素吸着実験 | 100 |
| 7-3-4 | X 線回折 | 102 |
| 7-3-5 | Zr-K 端 X 線吸収分光分析 | 104 |
| 7-3-6 | リン酸吸着実験 | 106 |
| 7-4 | 考察 | 108 |
| 7-4-1 | 構造 | 108 |
| 7-4-2 | ジルコニウムの局所構造 | 109 |
| 7-4-3 | Zr-MgAl-LDH のリン酸吸着メカニズム | 113 |

| | |
|----------|-----|
| 7-5 結言 | 114 |
| 参考文献 | 115 |
| 第 8 章 結論 | 119 |
| 謝辭 | 122 |
| 研究業績 | 124 |

第 1 章 序論

1-1 金属複合化合物と X 線化学状態定量分析

触媒材料,磁性材料,半導体材料など工業材料の高機能化と利用拡大に伴い,材料組成に加えて化学状態も精密に設計され製造管理されることが増えている.例えば,顔料や光触媒材料に広く利用されている二酸化チタンは,ルチル,アナターゼ,ブルッカイトと呼ばれる 3 通りの結晶構造を取りうる.顔料用二酸化チタン粉体では,安定なルチル構造が求められる.一方,光触媒用二酸化チタン粉体にはアナターゼ単体,或いはアナターゼとルチルを適切な比率で混合したものが利用され,結晶構造別での定量的な把握が求められている.また,近年の環境問題への関心の高まりと環境規制の強化に伴い,毒性の高い化学種と他の化学種を区別して検出し定量することが求められている.例えば,重金属汚染土壌などの環境試料,亜鉛めっき鋼板やネジの表面処理に用いられているクロメート,電子・電気機器の電線被覆材や装置筐体のプラスチックなどに含まれるクロム化合物が該当する.クロム化合物は,安定的には 3 価または 6 価のクロム化合物の形態で存在するが,安定な 3 価クロム化合物は生体必須元素であるのに対し,6 価クロム化合物は生体に対して強い毒性を有している.そのため,6 価クロム化合物は様々な法規制の対象物質に挙げられており,6 価クロムという化学種での定量的な把握が求められている.

これら工業製品の管理・評価や環境試料中の有害重金属の分析は日常的に求められている.そのため,開発現場や生産プロセス上,あるいは現場に近い試験室で容易に複合量を評価でき,かつ定量精度に優れた分析法が求められている.特に工業製品の分析・評価においては,分析評価に要する時間,コストがそのまま,製品の開発・生産リードタイム,コストに反映されるため,簡便,

迅速かつ低コストに，目的とする化学状態の定量評価を行える分析方法が強く求められている．

材料の化学状態を分析可能な方法は数多く存在しているが，今回，X 線を用いた分析法に注目した．X 線は有用かつ比較的安価な分析プローブとして，今日既に広く工業利用されている．X 線をプローブとして用いることにより，試料の分解・溶液化の必要がなく，固体試料をそのまま分析できることは大きな特長である．また，X 線は試料を透過し，または試料内部へ侵入して試料に吸収されて原子中の電子を励起し，あるいは原子による回折現象など，X 線と材料の相互作用は様々な分析法に利用されている．

化学状態別での定量分析は，原子吸光分析，ICP 発光分光分析，蛍光 X 線法などの元素分析法では困難である．例えば，ルチル，アナターゼ，ブルッカイトの二酸化チタン材料の化学式はいずれも TiO_2 であり，元素分析では化学状態や構造を特定することは困難である．3 価クロム/6 価クロム化合物の複合化合物においても，組成分析結果から 3 価クロム/6 価クロム化合物の構成比率を求めることは難しい．

一部の金属複合化合物の化学状態は，古くから湿式法などの化学的操作により分析されてきたものもある．例えば，水溶液中の 6 価クロムの分析は，ジフェニルカルバジド吸光光度法が，現在も広く用いられている．しかし，湿式法による金属複合化合物の化学状態定量分析をバルク試料あるいは粉体試料に適用する場合，化学状態を変えことなく固体材料中に含まれる分析対象元素又は化合物を溶液に抽出・溶解させる必要があり，適応可能な金属複合化合物は限られている．また溶液に抽出あるいは溶解可能な金属化合物であっても，蛍光 X 線法などの機器分析法と比べて操作が複雑なことが多い．更に，抽出・着色など大きな定量誤差を生じうるプロセスを必要とする場合もあり，簡便さと

定量精度の両立を求める今日の工業分析のニーズと適合しないことが多い。

近年広く普及している機器分析法のうち、X 線回折法、X 線光電子分光分析 (XPS) 法などの分析法では、化学状態に関する情報を得ることができる。X 線回折法は、もっとも広く産業利用されている X 線分析法の一つである。結晶材料に X 線を入射させた時に生じる、結晶による散乱 X 線の回折現象を利用して材料の結晶構造に関する評価を行う方法であり、主には結晶相の同定や結晶構造解析に利用されている。一方、X 線回折法による定量分析の利用は、単純なピーク高さの比較に留まるものが大半であり、簡易的な量的評価、あるいは参考値としての定量値の利用が多く、定量操作や精度を検証した報告例は少ない。X 線回折法による定量精度が十分に検証されず、簡易的な評価や参考値としての利用に留まっている大きな理由の一つが、選択配向や結晶化の程度、結晶子サイズなど定量分析の大きな誤差要因が存在しているため、他の機器分析法と比べて、X 線回折法の定量精度が格段に低いことである。特に選択配向の影響は大きく、数十%以上の定量誤差を生じることもしばしばある。

XPS 法は、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれるように、化学状態を反映した分析を行うことが可能であり、工業的にも重要な状態分析法の一つとして利用されている。しかし、超高真空を必要とし、5 nm 以下の極表面を分析対象としていること、また定量標準の手配が困難でピーク分離による半定量が主な定量方法であることなど、今回目的とする粉体・バルク材の化学状態定量分析には不適當な場合も多くある。そのため、本研究においては主な研究対象としていない。

次に、金属複合化合物の化学状態定量分析方法として、今後さらなる産業利用の拡大が期待できる分析方法の一つに、実験室系 X 線吸収分光法が挙げられる。X 線吸収分光分析法は、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれ

るように，X 線吸収端近傍のスペクトル形状から，試料中元素の酸化状態等の化学状態や局所構造を解析する分析法である．従来，XAFS 分析では高強度かつエネルギー分解能に優れた X 線が必要なことから，シンクロトロン放射光を用いた分析法の利用が多く報告され，特に微量元素の分析や薄膜・バルク材料の蛍光法 XAFS 分析はシンクロトロン放射光を用いなければ困難と考えられてきた．一方，実験室系 X 線吸収分光分析装置（実験室 XAFS 装置）も 1980 年代には市販されており，透過法での主要成分の化学状態分析などに用いられてきた．更に 2001 年には，新規光学設計と X 線管球を備えた，従来よりも小型で操作性に優れた実験室 XAFS 装置が開発され，実験室 XAFS 分析がより扱いやすい状況となった．今後，産業分野での X 線吸収分光分析の利用が広がるにつれて，コストやビームタイムの制限のあるシンクロトロン放射光 X 線吸収分光分析に加えて，実験室 XAFS 分析の利用ニーズも大幅に増えていくものと考えられる．そこで，金属複合化合物の化学状態定量分析においても，実験室 XAFS 分析の利用を検討することとした．

本研究では，2 種類以上の（化学状態の異なる）金属イオンを含む化合物を対象に，化学状態別での定量分析法を検討している．これら化合物を適切に表現した語としては，「金属複合化合物(metal complex oxide)」がある．この語は厳密には定義されていないが，「2 種類以上の金属イオンを含む化合物」の総称として，技術的・産業的には広く用いられている．一方，良く似た語として，「金属複合酸化物(metal complex oxide 又は metal double oxide)」，あるいは「複合酸化物」，「複酸化物」があり，これらは「2 種類以上の金属イオンを含む酸化物」と定義されている（理化学辞典第 4 版，岩波）．ここで，「2 種類以上の金属イオン」とは，2 種類以上の元素を示すだけでなく，同一元素でも酸化数など化学状態の相違も含んだ概念である．

本研究で検討し開発した化学状態定量分析法は，酸化物に限られず，化合物一般の化学状態定量分析に利用可能である．また，2 以上の金属イオンを含む化合物一般の総称としての「金属複合化合物」の概念は，今後，科学的な研究の場においても重要性が増していくものと考えられる．そこで本論文では，「(元素または化学状態の異なる)2 以上の金属イオンを含む化合物」の意で，「金属複合化合物」の語を用いることとした．

なお，「複合酸化物」と似た語に「混合酸化物」があるが，主に非金属元素の酸化物に用いられ，金属元素(イオン)を含む酸化物については「複合酸化物」の語が用いられている．

「(化学)状態分析」とは，「試料の含有元素組成以外の化学情報(例えば，化合物の形態，分布，結晶系など)を得るための分析」(JIS K 0211 分析化学用語(基礎部門，2005))と定義されており，特定元素の酸化数や配位数などの分析だけでなく，化合物の結晶構造の分析もまた，「(化学)状態分析」であることは意外と知られておらず，ここで述べておきたい．

1-2 研究目的

本研究は，酸化チタン光触媒の結晶構造や 6 価クロム化合物など，金属複合化合物の分析において問題点の多い化学状態定量分析法に関する基礎的な知見を得ることを目的とする．金属複合化合物の化学状態定量分析法としては様々な分析法が利用しうるが，今後広く産業利用可能で標準化が比較的容易であり，特に固体及び粉体の金属複合化合物を前処理無く分析でき，かつ定量精度の高い方法であることを重視して検討し，実験室系の X 線分析，特に X 線回折及び X 線吸収分光を用いた分析法について研究を行うこととした．

本研究では，X 線回折による定量分析法のうち，マトリックスフラッシング(MF)法に着目した．MF 法は 1974 年，F.H.Chung 博士により開発された，含有

結晶相の比率を定量する方法である． γ - Al_2O_3 (NIST SRM 676) に対する回折 X 線強度比である参照強度比 (RIR : Reference Intensity Ratio) を用い，回折 X 線強度と RIR から，簡便に結晶相の比率を定量できる利点がある．RIR は実測も可能だが，多くの化合物についてはデータベース化されている．そのため，コンピュータによるデータ処理と相性が良く，近年の回折 X 線解析ソフトウェアの多くに搭載されている．そこで本研究では，比較的簡便に結晶相の定量分析を行えるマトリックスフラッシング法に着目し，測定及び解析パラメータの影響を調査した上で，定量精度の検討と定量結果の補正を試みた．また，定量精度への影響が大きい選択配向を補正した定量分析法について検討を行った．更に，回折 X 線幅から結晶子サイズ別での定量分析を試みた．

次に，X 線吸収分光による金属複合化合物の化学状態定量分析は，粉体試料中に数十%程度含まれる主成分であれば，従来から実験室 XAFS 装置を用いて分析可能であった．しかし，実用されている金属複合化合物では，分析対象物の含有量が 1%未満の微量，あるいは薄膜であることも多い．これら試料は従来，実験室 XAFS 装置では検出感度が足りないために分析困難であり，シンクロトロン放射光が必要と考えられてきた．しかし，今後，金属複合化合物の化学状態定量分析が広く産業利用されていくためには，実験室 XAFS 分析により，微量成分や薄膜など様々な形態の試料を評価できることが必要である．そこで今回の研究においては，従来はシンクロトロン放射光が必要と考えられてきた，金属複合化合物中の微量成分及び薄膜金属複合化合物について，実験室 XAFS 法により化学状態定量分析を行うことを試みた．

1-3 回折 X 線による化学状態分析

物質に X 線を入射させたとき，入射 X 線の一部は吸収あるいは散乱現象を生

じ，干渉性散乱による入射 X 線と同波長の X 線，非干渉性散乱による入射 X 線よりわずかに長い波長の X 線，物質中元素からの特性 X 線などの二次 X 線を生ずる．これら二次 X 線のうち，入射 X 線と同波長の干渉性散乱による X 線を利用し，結晶による回折現象により強められた X 線を測定する方法が X 線回折法である．X 線回折法は主に結晶性材料を評価対象とし，被検試料の結晶構造など結晶状態に関する情報を得ることができる．

物質に入射した X 線の散乱は，主に原子核のまわりに存在している軌道電子により散乱される．X 線の入射方向に対して 2θ の散乱角方向に r だけ離れた場所における，電子による散乱 X 線強度 I_e は，次式で表わされる．

$$I_e = I_0 \frac{1}{r^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-1)$$

ここで， I_0 は入射 X 線強度， e は電子の電荷， m は電子の質量， c は光速である．この式は，トムソン散乱の式として知られている．

次に，原子による非干渉性散乱の散乱 X 線強度 I_{atom} は，次式で表わされる．

$$I_{atom} = f^2 I_e \quad (1-2)$$

$$= \int_V \rho(r) \exp\{-2i \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \cdot \mathbf{r}\} dV$$

$$f = \int_V \rho(r) \exp\{-i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} dV$$

ここで， $\rho(r)$ は電子密度分布， \mathbf{s} は散乱 X 線方向の単位ベクトル， \mathbf{s}_0 は入射 X 線方向の単位ベクトル， \mathbf{r} は電子の座標ベクトル， λ は X 線の波長を示している． f は原子散乱因子と呼ばれている．原子核による散乱については無視できるほど小さく，原子による散乱は，式(1-1)で表わされる，原子中の軌道電子による散

乱ベクトルの重ね合わせにより生じている。

各原子からの非干渉散乱 X 線は，評価試料の結晶中で回折し，特定方向に強い回折 X 線を生ずる．この回折条件は，ブラッグの式と呼ばれる次式で表わされる．

$$= 2d \sin \theta \quad (1-3)$$

粉末 X 線回折の場合，観測される回折 X 線は，偏光因子，ローレンツ因子，吸収因子，温度因子，面多重度，結晶構造因子による影響を受けるため，回折 X 線強度 I は次式で表わされる．

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 v^2} \frac{^3A}{32} \frac{1+\cos^2 2\theta}{r \sin^2 \theta \cos \theta} \mu^{-1} e^{-M} j |F|^2 \quad (1-4)$$

$$F_{hkl} = f_n \exp\{2 \pi i (hx_n + ky_n + lZ_n)\}$$

ここで， I_0 は入射 X 線強度， e は電子の電荷， m は電子の質量， c は光速， v は単位胞体積， λ は入射 X 線の波長， A は試料面積， r は回折装置の光学的半径， θ はブラッグ角， μ は試料の線吸収係数， e^{-M} は温度因子， j は多重度， F は結晶構造因子である．式(1-4)が表わしているように，粉末 X 線回折で得られる回折 X 線強度 I には，単位格子中の占有率すなわち含有量その他，様々な情報を含んでおり，また結晶構造因子 F の大きさは試料の配向や結晶化の程度により変化する．従って，回折 X 線から結晶構造定量分析を行うためには，回折 X 線強度に影響する因子のうち含有量のみを抽出できるよう，他の因子を取り除くための解析が必要とされる．

上式の回折 X 線強度 I は，測定に用いる回折線と X 線の波長を決めた場合に

は，次式で表すことができる．

$$\begin{aligned} I &= K (V / \mu) \\ &= K \{W / (\mu / \rho)\} \end{aligned} \quad (1-5)$$

ここで， W は分析対象結晶相の重量， μ / ρ は質量吸収係数であり， K は結晶相及び回折 X 線の種類に依存した定数となる．すなわち，この式は，複数の結晶相を有する試料でも成立し，結晶相 Z についての回折 X 線強度を I_z ，結晶相 Z の重量を W_z とすると，次式が成立する．

$$I_z = K_z (W_z / (\mu / \rho)) \quad (1-6)$$

次に，複数の結晶相を有する試料でも，各成分の回折 X 線強度に対して式(1-6)は成立する．よって，全体の重量 W_i に対する結晶相 Z の重量 W_z の比 W_z / W_i は，次式で表される．

$$W_z / W_i = (I_z / K_z) / (I_i / K_i) \quad (1-7)$$

ここで定数 K_i は，試料と γ - Al_2O_3 (NIST SRM 676)を 1:1 で混合したものの試料の最強線強度と γ - Al_2O_3 の最強線強度との比が用いられることが多く，これは参照強度比 (Reference Intensity Ratio : RIR) と呼ばれている．RIR は，ICDD (International Centre for Diffraction Data) の PDF (Powder Diffraction Files) に掲載されデータベース化されている．この PDF データベースの RIR を用いれば，複数の結晶相を含む試料の回折 X 線から各結晶相の回折 X 線強度を

求めるだけで，式(1-7)より各結晶相の重量比が定量できる．この方法による結晶相の定量分析法は，マトリックス フラッシング (MF) 法と呼ばれている．ただし，式(1-7)で求められる MF 法での定量分析では，試料の選択配向を補正する項は含まれておらず，定量精度を低下させる大きな要因の一つとなっている．

本研究に用いた X 線回折装置 (リガク製 RINT Ultima) の外観写真を Fig. 1-1 に示す．右側に見えるデスクトップパソコン上で，ゴニオ等の制御及び計測データの解析が行えるようになっている．また，本研究に用いた X 線回折装置のゴニオ周辺部の写真を Fig. 1-2 に示す．写真左側の X 線管球 (Cu 管球) から発生した X 線はスリットを通過して試料に入射し，回折された X 線がスリットを通過してグラファイトモノクロメータで単色化された後に，検出器 (シンチレーションカウンタ) で計測される．



Fig. 1-1 Photograph of X-ray diffractometer.

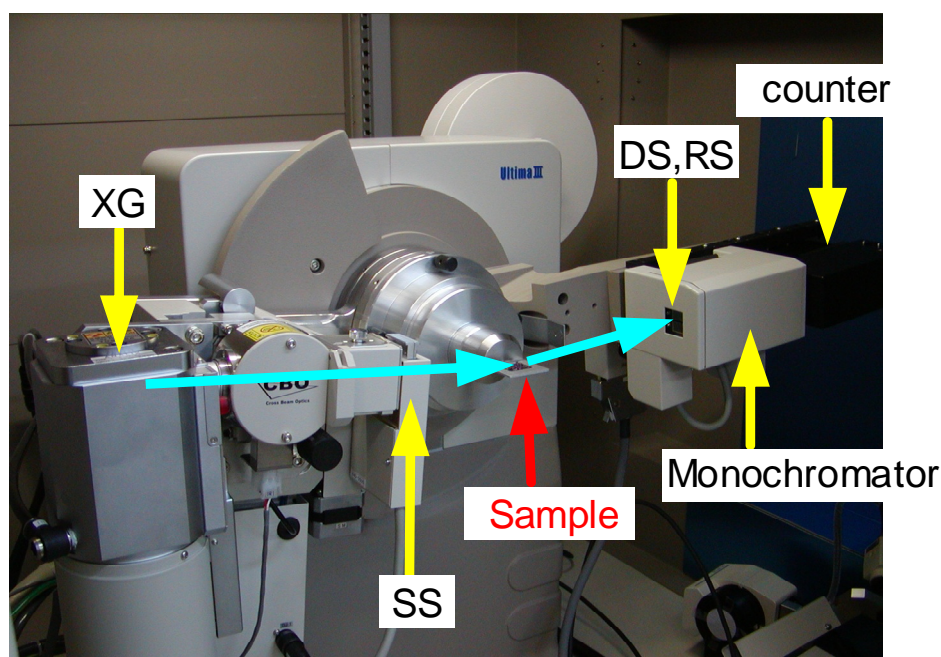


Fig. 1-2 Photograph of goniometer of X-ray diffractometer.

1-4 吸収 X 線による化学状態分析

X 線吸収分光分析は、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)と呼ばれるように、試料に X 線を入射させ、内殻電子が励起して X 線を吸収することによって観察される X 線吸収スペクトルの形状から、試料中の分析対象元素の酸化数などの化学状態及び結合距離、配位数などの局所構造を調べる分析法である。

物質に X 線を照射したときの吸収を考える。物質にエネルギー h をもつ X 線を照射すると、原子は X 線の一部のエネルギーを吸収して、特定の内殻電子を放出する。ある内殻電子の基底状態のエネルギーを E_c 、励起状態のエネルギーを E_k とすると、エネルギー保存則から、

$$E_k = h\nu - E_c$$

が成立する．よって， $h\nu < E_c$ であればこの内殻電子による X 線の吸収は生じないが $h\nu > E_c$ であれば一定の確率で内殻電子が励起されて X 線の吸収が生じる．この E_c 前後でエネルギーを変えた X 線を物質に照射し，透過または蛍光した X 線の強度を測定すれば，横軸を X 線エネルギー，縦軸を X 線の吸収量とした X 線吸収スペクトルが得られる．

X 線吸収スペクトルの測定では，入射 X 線強度を I_0 ，透過 X 線強度を I とすると，式

$$I/I_0 = \exp(-\mu t) \quad (1-8)$$

から求められる μt を，入射 X 線エネルギーを変えながら記録することとなる．ここで， μ は全線吸収係数， t は試料厚である．この μ は試料密度 ρ と比例するため， μ を ρ で除した μ/ρ は，質量吸収係数と呼ばれる． μ/ρ は照射する X 線のエネルギーに大きく依存しており，Fermi の黄金律により不連続な値をとる．この不連続な部分，すなわちエッジジャンプは，元素により X 線エネルギーの位置が決まっており，ある特定 X 線エネルギー範囲におけるエッジジャンプの有無は，物質の元素の有無を反映する．

X 線吸収スペクトルで観察される吸収端の位置及び形状は基底状態のエネルギー E_c を反映している．この X 線吸収端スペクトルの吸収端近傍を詳細に調べることにより，原子の酸化数などの化学状態に関する情報を得ることができる．この方法は X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) と呼ばれる．

3d 遷移金属の K 端 XANES スペクトルでは，吸収端の低エネルギー側に，プレエッジピークと呼ばれる吸収ピークが観察される．プレエッジピークの有無及び形状は，当該原子の対称性や価数により変化することは古くから知られており，3d 遷移金属化合物の化学状態分析に用いられてきた．このプレエッジピークは，電気四重極遷移に起因すると誤認されることも多いが，1s 軌道の電子が d-p 混成軌道中の p 成分へ電気双極子遷移することに起因している．

6 価 / 3 価クロム化合物の分析では，6 価クロム化合物の Cr-K 端 X 線吸収スペクトル上にはプリエッジピークが観察されるが，3 価クロム化合物ではプリエッジピークは観察されない．これは，四配位で tetrahedral (T_d) 構造を取る 6 価クロム化合物と，六配位で octahedral (O_h) 構造を取る 3 価クロム化合物の構造の違いに起因している．Table 1-1 に， T_d ， O_h の指標表から p 及び d 軌道の対称要素を抜粋したものを示す．

Table 1-1 Lists of character tables.

| T_d | | O_h | |
|-------|-------------------|----------|---------------------------|
| | p | p | d |
| A_1 | | A_{1g} | $x^2+y^2+z^2$ |
| A_2 | | A_{2g} | |
| E | | E_g | $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$ |
| T_1 | (R_x, R_y, R_z) | T_{1g} | (R_x, R_y, R_z) |
| T_2 | (x, y, z) | T_{2g} | (xz, yz, xy) |
| | | A_{1u} | |
| | | A_{2u} | |
| | | E_u | |
| | | T_{1u} | (x, y, z) |
| | | T_{2u} | |

T_d では、 t_2 分子軌道に同じ対称性を持つ p 及び d 軌道成分が存在し、 p - d 混成軌道を形成しうる。 P - d 混成軌道では p 成分の電子が d 成分に移動可能となり、空いた p 成分には、 $1s$ 軌道から電気双極子遷移が起こりうる。この $1s$ から p - d 混成軌道の p 成分への電気双極子遷移が、Cr-K 吸収端のプリエッジピークとして観察される。一方、 O_h では同じ対称性をもつ p 及び d 軌道を有する分子軌道は存在していないため、 p - d 混成軌道は生じず、プリエッジピークは観察されない。

なお、 $1s$ から $3p$ への電気双極子遷移は生じうるが、 $1s$ から $3d$ への電気双極子遷移は禁制である。また、 $1s$ から $3d$ への電気四重極遷移は生じうるが、電気双極子遷移に比べて遷移確率は低く、Cr-K 端 X 線吸収スペクトル上で観察することは通常、難しい。

このように、Cr-K 端 X 線吸収スペクトル上で観察されるプリエッジピークは、 p - d 混成軌道を形成する T_d 対称を反映している。ここで、 T_d 対称を示すクロム化合物は 6 価クロム化合物に限られているため、結果として、Cr-K 端 X 線吸収スペクトル上のプリエッジピークは、6 価クロムの存在を示すこととなる。

次に、広域 X 線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)について説明する。X 線の照射により励起されて飛び出した光電子は、原子から四方八方に伝播し、近接する原子によって散乱され、また一部は後方散乱されて元の原子に戻ってくる。この X 線を吸収した原子周辺における光電子の回折現象は、吸収端よりも 50 eV 程度高いエネルギー領域における X 線吸収スペクトルの振動として観察される。この振動成分を解析して、ある元素の原子周りの局所構造を調べることができる。この方法は、EXAFS と呼ばれている。

EXAFS では、X 線吸収スペクトルの振動は、次の式で表わされる。

$$\begin{aligned}
X(k) &= (\mu - \mu_s) / \mu_0 \\
&= \frac{N_j |f_j(k, R_j)|}{k R_j^2} \exp(-2 R_j^2 k^2) \cdot \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right) \cdot \sin\{2kR_j + \phi_j(k)\}
\end{aligned}
\tag{1-9}$$

$$k = \{8 \pi^2 m(h^2 - E_0) / h^2\}$$

ここで、 μ_0 は振動構造をもたない吸収係数、 μ_s は連続部分の吸収係数、 R_j は散乱原子の距離、 N_j は距離 R_j にある散乱原子の数、 $|f_j(k, R_j)|$ は散乱原子の後方散乱振幅、 $\exp(-2 R_j^2 k^2)$ は Debye-Waller 因子、 $\exp(-2R_j/\lambda)$ は光電子の伝播による減衰、 $\phi_j(k)$ は位相因子であり、吸収原子と散乱原子の対によって決まる。

EXAFS 振動は、式(1-9)で表わされるように、吸収原子周りの局所構造を反映した、位相及び周期のことなる \sin 関数の複雑な重ね合わせによって構成されている。また、式(1-9)をフーリエ変換すると、動径構造関数 (RSF) が得られる。

今回使用した、実験室系 X 線吸収分光分析装置 (リガク製 R-XAS LOOPER) の外観写真を Fig. 1-3 に示す。左側には装置制御・データ解析を行うデスクトップ型パソコンがあり、前述の X 線回折装置と同程度の大きさを有する装置である。次に、今回使用した実験室系 X 線吸収分光分析装置の光学系の写真を Fig. 1-4 に示す。なお、Fig. 1-4 は蛍光法での測定であり、透過法では、 I_0 検出器、試料及び I 検出器が直線状に配置される。ここで矢印は、X 線の進路を示している。写真左側の X 線管球から発生した X 線は、可動型のモノクロメータで単色化された後、スリットを通過して、入射 X 線計測用 I_0 検出器に入射する。その後、試料に一定角度で入射し、試料から発生した蛍光 X 線は、一定角度で配置された蛍光 X 線計測用 I 検出器で計測される。また、Fig. 1-4 では、モノクロメー

タと I_0 検出器の間にヘリウムパスを設けて空気による吸収を低減させ、また、 I 検出器の手前にバナジウム箔を設けて散乱 X 線吸収を図っている。



Fig. 1-3 Photograph of X-ray absorption spectrometer.

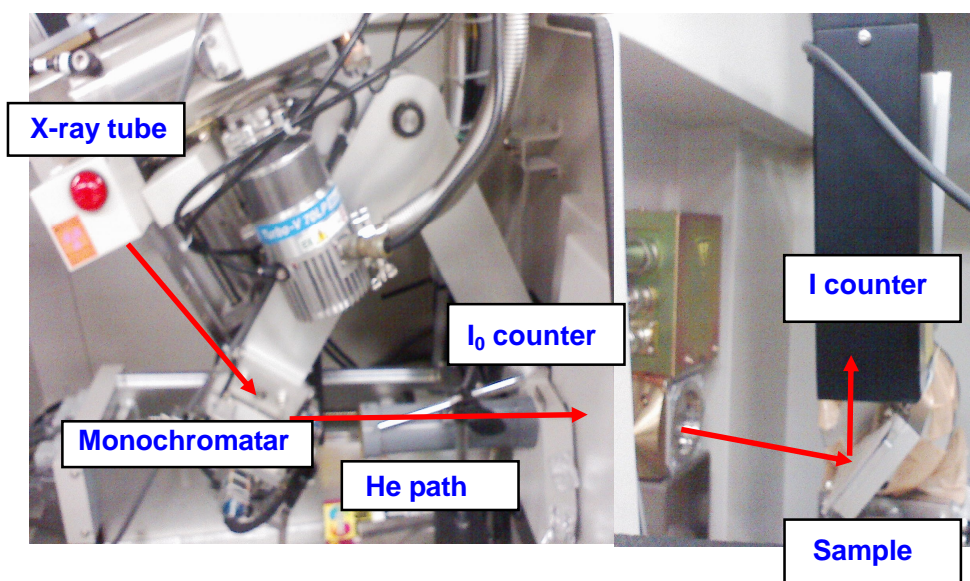


Fig. 1-4 Photograph of goniometer of X-ray absorption spectrometer.

参考文献

- H. P. Klug, L. E. Alexander, “X-Ray Diffraction Procedure”, John Wiley & Sons, Inc., New York (1954) 491-538.
- J. Kawai: Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. by R. A. Meyers, Wiley, Chichester, (2000), 13288.
- 太田俊明編: “X線吸収分光法”, (2002), (アイピーシー).
- 篠田弘造, 田口武慶, 鈴木茂: 東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, **63**, 77 (2007).
- 高良和武, 細谷資明, 土井健治, 新関暢一訳: “X線結晶学の理論と実際”, pp.384-409 (1963), (理学電機図書出版); A. Guinier, “Theorie Et Technique De La Radiocristallographie”.
- 仁田勇: “X線結晶学上”, pp.167-168 (1959), (丸善).
- 日本分析化学会編: “ベーシック機器分析化学”, (2008), (化学同人).
- 山本孝: X線分析の進歩(*Adv. X-ray Chem. Anal.*), **38**, 45 (2007).
- 理学電機株式会社 X線研究所編: “X線回折ハンドブック第四版”, (2003), (理学電機).

第 2 章 結晶構造定量分析

2-1 緒言

従来，粉末 X 線回折法は主として金属やセラミックス粉体の結晶相の定性分析に広く用いられているが，定量分析への応用については，蛍光 X 線分析法などの X 線分析法と比べると報告例は少ない^{1,2)}。

二酸化チタンには複数の結晶構造があり，そのうち anatase 型，rutile 型及びその混合物は光触媒材料として工業的に利用されている。JIS K 5116 では，これら酸化チタン粉体の結晶相の定性分析には X 線回折法を用いることを規定している。また，X 線回折法による定量分析については，JIS K 0131 にその方法が記載されているが，具体的な操作手順や注意事項等は示されていない。

X 線回折法による粉体試料の定量分析については，既往の研究により，試料の状態及び標準物質の取り扱いの注意点が指摘されており³⁻⁵⁾，また，X 線回折法による定量分析の精度限界が示されている⁶⁾。

近年，情報処理技術の進展により，X 線回折データの解析技術が大幅に向上し，解析ソフト上で様々な計算が容易に行えるようになってきた。市販の解析ソフトを用いた二酸化チタン粉体の結晶相解析においても，anatase 型及び rutile 型の定性分析結果に加え，各結晶相の定量分析結果を容易に得ることができる。この定量分析方法の一つとして，参照強度比 (Reference Intensity Ratios: 以下，RIR と略す。) を用いたマトリックスフラッシング法による定量分析⁷⁾が利用されることが増えている。RIR とは，粉体試料に 50wt% の γ - Al_2O_3 (NIST SRM 676) を混合した時の試料の最強線強度と γ - Al_2O_3 の最強線強度との比であり，一部の結晶相については PDF (Powder Diffraction Files) に記載されデータベース化されている。これを用いることにより，質量吸収係数の影響を除外したりニア

な定量分析を行うことができる^{7,8)}。

本報告では、JIS や既往の研究をふまえ、二酸化チタン粉体試料の定量分析において、市販の X 線回折装置と解析ソフトを用いた、マトリックスフラッシング法による結晶相別組成比の定量分析における、試料調製、測定及び解析ソフト上での条件設定パラメータによる定量分析結果への影響を調査し、X 線回折法による定量分析を実施する場合の留意事項について検討した。

また、二酸化チタン光触媒を固定した工業製品の一例として、二酸化チタン粉体複合電解 Ni めっき皮膜中の二酸化チタン粉体の複合量の定量を、X 線回折法により試みた。複合めっきとは、繊維状や粒子状などの分散相を有する複合材料のめっきを言い、めっき皮膜の耐食性、耐摩耗性、潤滑性その他の特性付与を目的に施される。複合めっきでは、めっき皮膜自体の特性に加え、分散相の種類、量、分散状態等が皮膜特性に大きく影響する^{9,10)}。分散相の共析量の測定は、皮膜を酸溶解し、その溶液をろ過した際のろ紙の重量変化から算出あるいは SEM 画像等からの算出を行っているのが現状である^{11,12)}。

X 線回折法により電解めっき皮膜を測定する場合、粉体試料では通常はランダムに配向しているのに対し、電解めっき皮膜は特定の方向に選択配向性を有しており、かつその選択配向の程度はめっき条件、特に電流密度により大きく変化する¹⁴⁾ので、めっき皮膜の選択配向性による定量結果への影響及び定量における選択配向性の取り扱いが問題となる。そこで、非破壊での複合めっき皮膜中の分散相、具体的には二酸化チタン粉体の結晶構造の定性及びその複合量の定量を同時に行う分析方法として、X 線回折法による定量分析の利用を検討した。

2-2 実験方法

2-2-1 X 線回折測定

X線回折測定は、粉末X線回折測定装置 RINT Ultima（リガク）を用いて行った。光学系は、JIS K 0131 に示されている、Cu 管球から発生した Cu-K 線を用いた Bragg-Brentano の集中方式とした。Cu 管球の出力は 40kV、40mA で用いた。測定データの定量分析には、株式会社リガクが販売している米 Materials Data Inc.社の X 線回折パターン総合解析ソフト MDI JADE 6.0（日本語版）を用い、ICDD カードに記載されている RIR を用いた定量分析方法による anatase と rutile の組成比の分析を行った。二酸化チタンの PDF データベースは、anatase は 21-1272、rutile は 21-1276 を用いた。

2-2-2 二酸化チタン粉体試料

二酸化チタン粉体試薬には、和光純薬工業株式会社製及び関東化学株式会社製の酸化チタン（ ）試薬 anatase 型及び rutile 型を用いることを検討し、各試薬の粒径測定及び結晶純度の確認を行った。粒径測定は、株式会社島津製作所製レーザー回折式粒径測定装置 SALAD-2000A を用いて行った。結晶純度の確認は、各試薬の X 線回折測定結果の anatase(101)線と rutile(110)線の積分強度の比から各結晶相の純度を算出して行った。その結果を Table 2-1 に示す。

rutile 型の試薬では、両社の試薬の実測粒径はほぼ等しく、実測した結晶純度も近い値であり、かつ後述する試料充填量の定量分析結果への影響など今回の検討項目における両 rutile 試薬間の差異は見られなかったため、今回の実験では rutile 試薬は和光純薬工業製試薬（No.3）のみを使用した。

一方、anatase 型の試薬では、実測粒径及び実測の結晶純度ともに差異が見られ、かつ後述する試料充填量の定量分析結果への影響など今回の検討項目に試薬間の差異が見られたので、今回の実験では和光純薬工業製試薬（No.1）及び関東化学製試薬（No.2）の双方を用いた。

Table 2-1 Characteristics of each reagent.

| crystallo- graphy | No. | maker | catalog specification | | present result | |
|----------------------|------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| | | | purity | particle size | crystalline purity [*] | particle size ^{**} |
| anatase | 1 | Wako Pure Chemical Industries | 99.9% | - 5 μ m | 91.7% | 3.01 μ m |
| | 2 | Kanto Kagaku | 98.5% | 0.1-0.3 μ m | 99.5% | 0.71 μ m |
| rutile | 3 | Wako Pure Chemical Industries | 99.9% | - 5 μ m | 98.2% | 0.71 μ m |
| | 4 ^{***} | Kanto Kagaku | 99.0% | 0.1-0.3 μ m | 96.9% | 0.51 μ m |

* present measurement by X-ray diffraction following by calculation of the ratio of anatase(101) to rutile(110) peak by the semiquantitative analysis program

** present measurement by laser diffraction particle size analyzer
SALAD-2000A(Shimadzu)

定量分析用試料は，anatase 及び rutile の両試薬を各々分取・秤量し，乾式法もしくはエタノール（99.5%，特級，和光純薬工業株式会社製）を用いた湿式法により十分に混合して調製した．混合試料の均一性は，混合後の試料を 5 回繰り返して採取，走査速度 0.2 ° /min. の条件で X 線回折測定を行い，anatase(101)線と rutile(110)線の積分強度の比の C.V 値が 2%以内であることにより確認した．この試料を，縦横ともに 20mm，深さ 0.5mm の窪みを持つ X 線回折測定用ガラス試料板へ充填した．

2-2-3 複合めっき試料

複合めっき試料として，基材としての Cu 板上に，anatase 型二酸化チタン粉体を複合した電解 Ni めっきを行った．分散相には，酸化チタン（ ）粉体試薬 anatase 型（和光純薬工業，純度 99.9%，粒径<5 μ m）を用いた．電解 Ni め

きは，Table 2-2 の条件で行い，電流密度を $1.4\text{A}/\text{dm}^2$ から $14.3\text{A}/\text{dm}^2$ まで変えた 5 試料を作成した．

Table 2-2 Condition of Ni/anatase composite plating.

| | | |
|------------------|---|--------|
| bath composition | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 250g/l |
| | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 50g/l |
| | H_3BO_3 | 30g/l |
| | composite(anatase) | 50g/l |
| temparature | 53 | |
| pH | 3.1 | |
| current density | $1.4, 2.9, 5.7, 8.6, 14.3\text{ A}/\text{dm}^2$ | |
| total current | 1000 C | |
| plate | cupper plate (35mm×20mm×1mmt, one side masked) | |

蛍光 X 線分析法による複合めっき試料中の anatase 共析量の測定は，ZSX Primus（リガク）を用い，検量線法及び装置付属の解析ソフトによる FP 法で定量を行った．

2-2-4 検討項目

X 線回折法により二酸化チタン粉体の結晶相別の定量分析を行う際の試料板への充填量，X 線回折測定の一貫性，解析ソフト上での条件設定パラメータの各々について，定量分析結果への影響を調べた．

試料板への充填量については，2.2 で調製した試料の充填量の差異による X 線回折法による定量分析結果への影響について調べた．

次に、同一の試料について 10 回繰り返して X 線回折測定を行った際の強度変動と定量分析結果の変動について調べた。

また、測定速度・受光スリットの条件を変えることによって積分強度を変えた X 線回折測定結果を用い、解析ソフト上での条件設定パラメータを変えた場合の定量分析結果への影響を調べた。

更に、秤量値から求めた anatase 及び rutile 試薬の組成比と、定量分析結果との差を確認し、解析ソフトの外部標準機能を用いた定量結果の補正について、その効果を調べた。

最後に、二酸化チタン粉体複合電解 Ni めっき皮膜について、電解めっき皮膜の選択配向性が、複合めっき皮膜中の分散相である二酸化チタン粉体の定量に与える影響を調べた上で、電解めっき皮膜の選択配向性の補正を試み、蛍光 X 線分析による定量結果との比較を行った。

2-3 結果と考察

2-3-1 試料充填量の定量結果への影響

X 線回折用ガラス試料板への試料充填量の違いが定量分析結果に及ぼす影響を調べた。定量分析用試料は、各結晶相の試料を 2.0g ずつ分取し、これを十分に混合したものを用いた。試料板への充填量は、試料表面に隙間が存在し不均一である場合（ ）、試料表面が均一であるが押し固めていない場合（ ）、試料表面が均一であり可能な限り押し固めた場合（ ）の 3 通りとし、秤量により各々の充填重量を計測した。X 線回折測定条件は、走査範囲 $2\theta = 24 \sim 29^\circ$ 、走査速度 $0.2^\circ / \text{min.}$ とした。結晶相の定量分析は、anatase(101) 線及び rutile(110) 線の測定結果から、解析ソフト MDI JADE 6.0 を用いて行った。

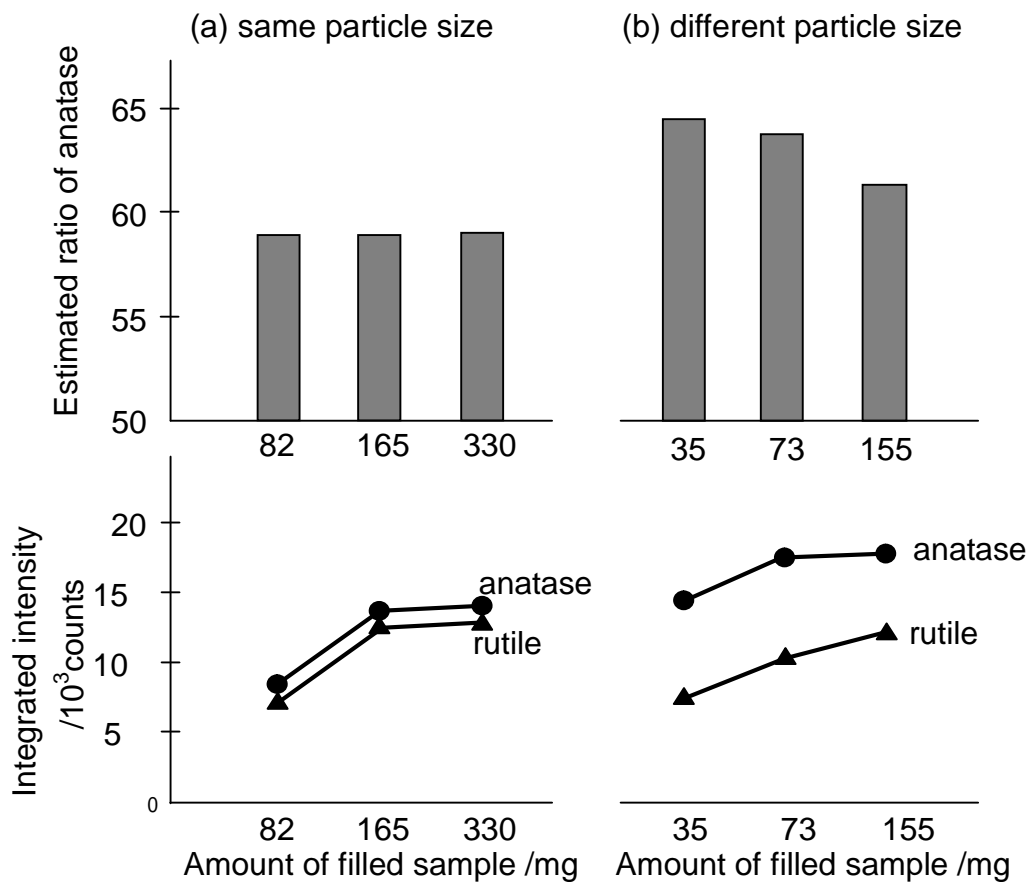


Fig.2-1 Estimated ratios of anatase and integrated intensity of anatase(101) and rutile(110) with (a) mixed two reagents of same particle size ; No.2(0.71 μ m) and No.3(0.71 μ m), and (b) mixed two reagents of different particle size ; No.1(3.01 μ m) and No.3(0.71 μ m).

Fig. 2-1 に、試料充填量を変えた場合の X 線回折測定による積分強度及び定量分析結果を示す。実測粒径がともに 0.71 μ m であった、anatase 試薬 No.2 と rutile 試薬 No.3 を混合した場合 (a) には、試料板への充填量が変化しても定量分析値は一定であった。一方、実測粒径が 3.01 μ m の anatase 試薬 No.1 と 0.71 μ m の rutile 試薬 No.3 を混合した場合 (b) には、試料板への充填量が増えるに従って、anatase の定量分析値は低下した。これは、粒径の大きい anatase

よりも粒径の小さい rutile の方が，試料板に充填した試料内部に存在する細かな隙間に入り込みやすいため，充填量を増やすほどに rutile の分析値は高くなり，anatase の分析値は低くなったものとする。

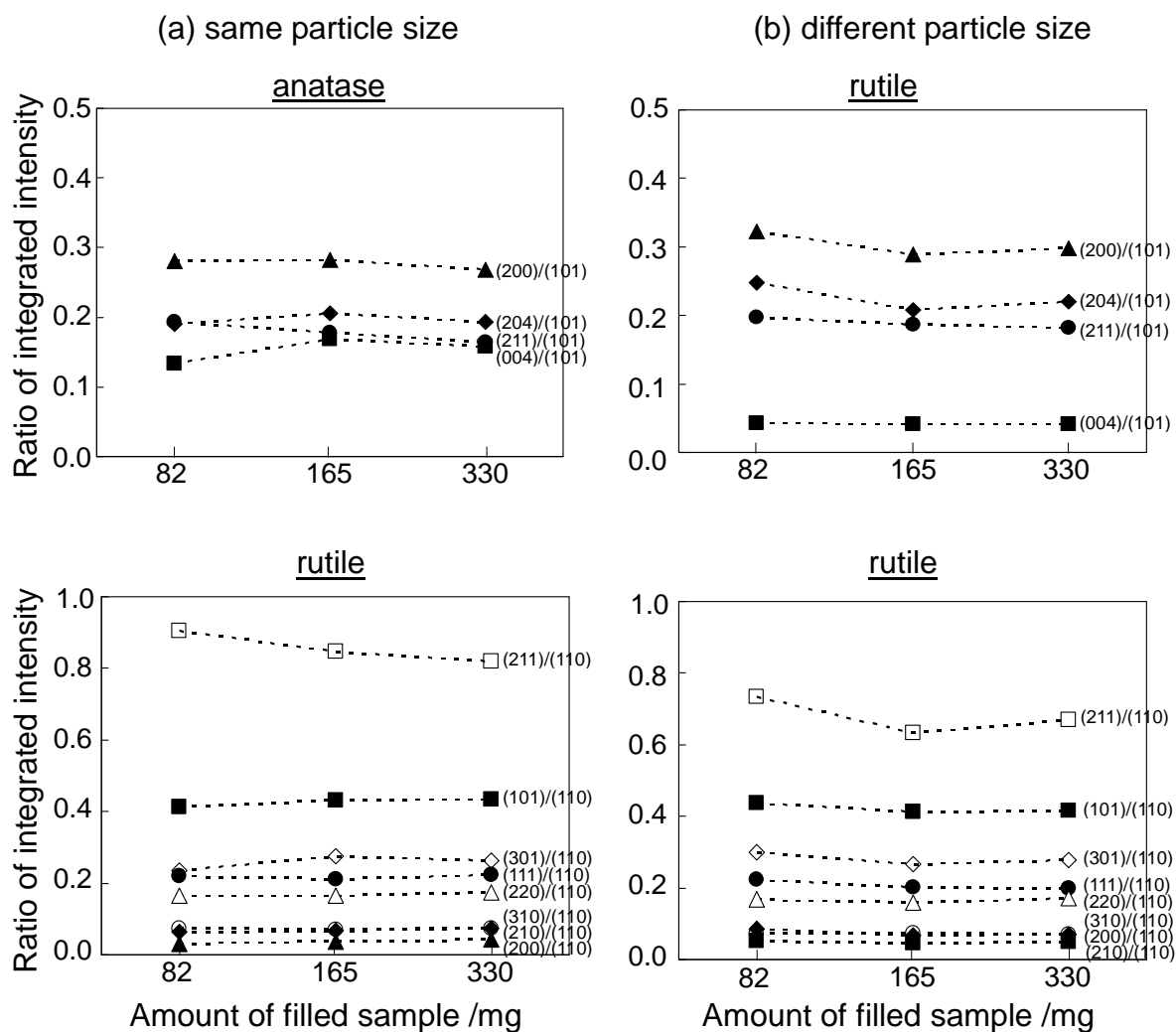


Fig.2-2 Ratios of integrated intensity of each peak to integrated intensity of anatase(101)with (a) mixed two reagents of same particle size ; No.2(0.71 μ m) and No.3(0.71 μ m).

なお、充填量を変えたときの各ピークの積分強度比（anatase の回折 X 線では anatase(101)の積分強度を 1 ,rutile では rutile(110)の積分強度を 1 とした時の各回折 X 線の積分強度）の変化については、Fig. 2-2 に示すように、anatase と rutile のピークに重なりのある $2\theta = 54^\circ$ 付近の rutile(211)ピークで各試料の積分強度比に若干ばらつきが見られたものの、いずれの試料においてもピーク強度比の変化は小さかったことから、充填量の差異による配向性の大きな変化はないものと推定された。

2-3-2 繰り返し測定における強度変動

anatase 試薬 No.1 と rutile 試薬 No.3 を 2.0g ずつ秤量し混合した試料について、anatase(101)線及び rutile(110)線の X 線回折測定と解析ソフト MDI JADE 6.0 を用いた定量分析を 10 回繰り返すことにより、繰り返し測定における強度変動と定量分析結果の変動を調べた。試料板への充填は、試料表面が均一であるが押し固めない（3.1 の充填条件）方法により行い、X 線回折測定は走査範囲 $2\theta = 24 \sim 29^\circ$ 、走査速度 $0.2^\circ/\text{min}$ で行った。

結果を Table 2-3 に示す。積分強度の変動係数 C.V(%)は anatase が 0.80%、rutile が 0.89%と、繰り返し測定による変動は小さく、定量分析結果の変動も小さかった。

なお、当該測定試料は anatase 試薬 No.1 及び rutile 試薬 No.3 を 1:1 で混合しているが、定量分析値は anatase が 63.8%となり、試薬の混合比と定量分析値には大きな差が生じた。これは、定量分析に利用している PDF に登録された RIR の試薬・測定条件と今回の試薬・測定条件が異なるためと考えられ、後述する外部標準を用いた補正の検討を行った。

Table 2-3 Integrated intensity and estimated ratios of anatase in 10 times measurements.

| | | anatase (101) | rutile (110) |
|-------------------------------|------------|----------------|----------------|
| integrated intensity | average | 174186 | 108052 |
| | C.V (C.V%) | 1393 (0.80%) | 962 (0.89%) |
| estimated ratio of anatase | average | 0.638 * | 0.362 * |
| | C.V (C.V%) | 0.0016 (0.25%) | 0.0016 (0.45%) |

* prepared ratio of both anatase and rutile is 0.50

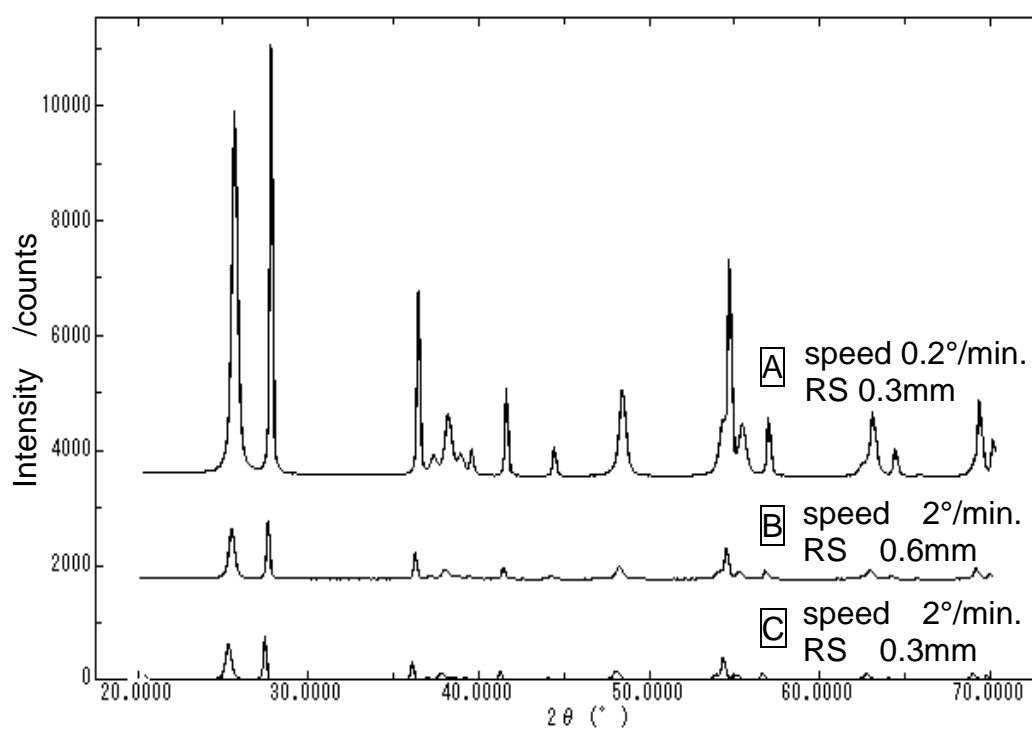


Fig. 2-3 X-ray diffraction patterns with three measurement conditions.

2-3-3 解析パラメータによる定量結果への影響

解析ソフト MDI JADE 6.0 を用いて定量分析を行う際の条件設定パラメータが
定量分析結果に与える影響を調べた。

Table 2-4 Estimated ratios of anatase when parameters of quantitative analysis are varied.

| parameter | condition | X-ray diffraction pattern * | | |
|---|-------------|-----------------------------|-------|-------|
| | | A | B | C |
| smoothing | No use | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | 7 points | 64.1% | 63.5% | 64.0% |
| | 13 points | 64.2% | 63.7% | 64.0% |
| back ground removing | No use | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | $\sigma=4$ | 64.1% | 63.2% | 63.8% |
| | $\sigma=10$ | 63.5% | 63.4% | 63.9% |
| peak search | BG=0.5 | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | BG=1.0 | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | BG=1.5 | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| refinement (function) | puedo-Viogt | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | Pearson- | 63.7% | 63.6% | 63.4% |
| refinement (symmetry) | No use | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | 0.1 | 64.1% | 63.9% | 64.0% |
| number of peaks using in calculation | 1 ** | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | 4 *** | 65.7% | 65.3% | 65.4% |
| | All **** | 61.0% | 55.4% | 55.1% |
| Brindley revision | No use | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | 0.5 | 64.0% | 63.9% | 63.9% |
| | 5 | 63.7% | 63.6% | 63.6% |

* X-ray diffraction patterns with virous measurement conditions shown in Fig. 2-3.

** anatase (101) peak and rutile (110) peak

*** anatase (101)(004)(200)(211) peaks and rutile (110)(101)(111)(220) peaks

**** all peaks detected by peak search
(6 or 8 peaks of anatase and 10 peaks of rutile)

2-3-2 で用いた anatase 試薬 No.1 と rutile 試薬 No.3 を 2.0g ずつ混合した試料を用い、走査範囲を $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ とし、走査速度 2 条件 ($0.2^\circ/\text{min}$ 及び $2^\circ/\text{min}$) 及び受光スリット (RS) 2 条件 (0.3mm 及び 0.6mm) を組み合わせた 3 条件で X 線回折測定を行うことにより、Fig. 2-3 に示す X 線回折強度の異なる 3 つの測定結果 A ~ C を得た。

この 3 つの測定結果 A ~ C を用いて、解析ソフト上でのデータ処理・定量分析の計算における、平滑化、BG (バックグラウンド) 除去、ピークサーチ、精密化、計算に用いるピーク数、Brindley 補正の各条件設定パラメータを変えたときの定量分析結果への影響を調べた結果を Table 2-4 に示す。

解析ソフト上での条件設定パラメータのうち、計算に使用するピークの数を変えた場合に定量分析結果への影響が大きく、その影響の程度は、測定強度の異なる X 線回折測定結果 A ~ C の間で差異が見られ、X 線回折強度の最も小さい測定結果 C を用いた場合に最も影響が大きかった。

定量分析の計算に用いるピークを、各結晶相の最強線である anatase(101)線、rutile(110)線の各 1 本ずつ用いた場合に、測定結果 A ~ C の X 線回折強度の違いによる定量分析結果への影響が最も小さかった。これは、積分強度の小さいピークや重なりのあるピークが定量計算から除外されたことにより、X 線回折強度による差異が生じにくくなったためと考える。ただし、今回の実験では試料調整等による配向性の変化が生じない試料を用いているが、配向性の変化の大きい試料を用いた実験では、定量分析の計算に用いるピーク数を減らすことは定量分析結果に対する配向性の影響を強める可能性があることに注意が必要と思われる。

なお、計算に用いるピーク数以外の条件設定パラメータについては、測定結果 A ~ C の X 線回折強度の違いによる定量分析結果への影響はほとんど見られな

かった。

2-3-4 定量分析結果の補正

粒径の近い anatase 試薬 No.2 及び rutile 試薬 No.3 を用い、秤量により anatase の組成比を 0～100%まで 10%毎に変えて混合した 11 個の試料について、X 線回折法による定量分析を行った。X 線回折測定は走査範囲 $2\theta = 24 \sim 29^\circ$ ，走査速度 $0.2^\circ/\text{min}$ で行い、anatase(101)線及び rutile(110)線の測定結果を用いて、解析ソフト MDI JADE 6.0 による定量分析を行った。

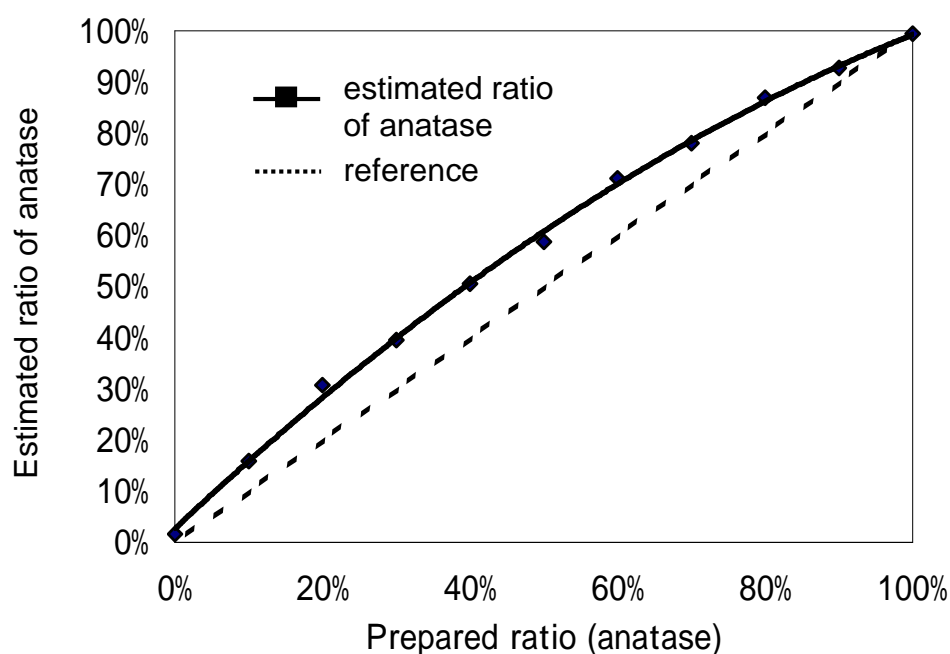


Fig. 2-4 Estimated and prepared ratios of anatase.

結果は Fig. 2-4 に示すとおりであり、秤量による組成比と X 線回折法による定量分析結果に差が見られたことから、外部標準を用いた補正による、定量分

析結果の補正を検討した。検討には、当解析ソフトの外部標準補正機能を用いた。この外部標準補正機能とは、分析対象とする結晶相、すなわち当実験においては anatase を既知量含んだ 1 個もしくは複数の組成既知試料を補正用試料とし、これら補正用試料の X 線回折測定結果及び anatase の組成既知量を解析ソフト上に登録することにより、未知試料の定量分析結果を補正する機能である。

今回、anatase の組成比が 50% の試料を未知試料とし、他の組成比の試料の一部もしくは全部を組成既知の補正用試料に用いることにより、外部標準法による定量分析結果の補正を行った。その結果を Table 2-5 に示す。

1 試料のみを補正用試料に用いた場合、未知試料 (anatase50%) と近い組成の試料 (anatase40%) を補正用試料に用いた方が、補正の効果は大きかった。

2 試料を補正用試料に用いた場合、未知試料の組成 (anatase50%) が補正用 2 試料の組成間に含まれない場合 (anatase10% と 20% もしくは 10% と 40%) よりも、含まれる場合 (anatase40% と 60% もしくは 10% と 90%) の方が補正の効果が大きかった。

3 試料を補正用試料に用いた場合、未知試料の組成 (anatase50%) が補正用 3 試料のいずれの組成間にも含まれない場合 (anatase0% と 10% と 40% もしくは 0% と 20% と 40%) は、補正に anatase40% の 1 試料のみを用いた場合と近い補正結果となり、補正用試料の数を増やした効果は見られなかった。一方、anatase0% , anatase100% 及び anatase10% , 20% , 30% , 40% のいずれか一つの計 3 試料を補正用試料に用いた場合、いずれも良好な補正の効果が見られたが、未知試料の組成比 (anatase50%) に近い anatase40% の試料を用いた場合に最も大きな補正効果が得られた。

Table 2-5 Estimated ratios of anatase revised by external standard method.

| number of sample using in revision (prepared ratio of anatase) | | estimated ratio of anatase * |
|---|---|------------------------------|
| 0 | (No revise) | 58.8% |
| 1 | (10%) | 44.0% |
| | (40%) | 47.9% |
| 2 | (10%,20%) | 44.9% |
| | (10%,40%) | 47.3% |
| | (40%,60%) | 48.3% |
| | (10%,90%) | 51.1% |
| 3 | (0%,10%,40%) | 47.3% |
| | (0%,20%,40%) | 47.2% |
| | (0%,10%,100%) | 51.0% |
| | (0%,20%,100%) | 50.7% |
| | (0%,30%,100%) | 50.7% |
| | (0%,40%,100%) | 50.4% |
| 4 | (0%,40%,60%,100%) | 49.9% |
| 10 | (0%,10%,20%,30%,40%,60%,70%,80%,90%,100%) | 50.0% |

* prepared ratio of anatase : 50.0 %

補正用試料の数を 4 個，10 個と増やした場合には，外部標準機能により補正した定量分析結果と秤量値に基づく組成比の差がさらに小さくなった．

このことから，適切な組成比の補正用試料を用いることにより，定量分析の正確さが向上することを確認した．

2-3-5 電解ニッケルめっきの配向補正定量分析

Table 2-6 は，各複合めっき試料の蛍光 X 線法による定量結果である．検量線

は，Ni 粉体試薬（和光純薬工業，純度 99%+，100mesh(150 μm)）と anatase 粉体試薬を混合して作成した，Fig. 2-5 の検量線を用いた．各試料の anatase 共析量は，めっき時の電流密度によらず，ほぼ一定の値であった．

Table 2-6 Estimated anatase ratios on Ni/anatase composite platings using X-ray fluorescence.

| sample | No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | current density(A/dm ²) | 1.4 | 2.9 | 5.7 | 8.6 | 14.3 |
| estimated ratio of anatase(%) | using standard curve | 2.90 | 2.86 | 2.76 | 2.81 | 2.92 |
| | using fundamental parameter method | 3.34 | 3.28 | 3.16 | 3.23 | 3.36 |

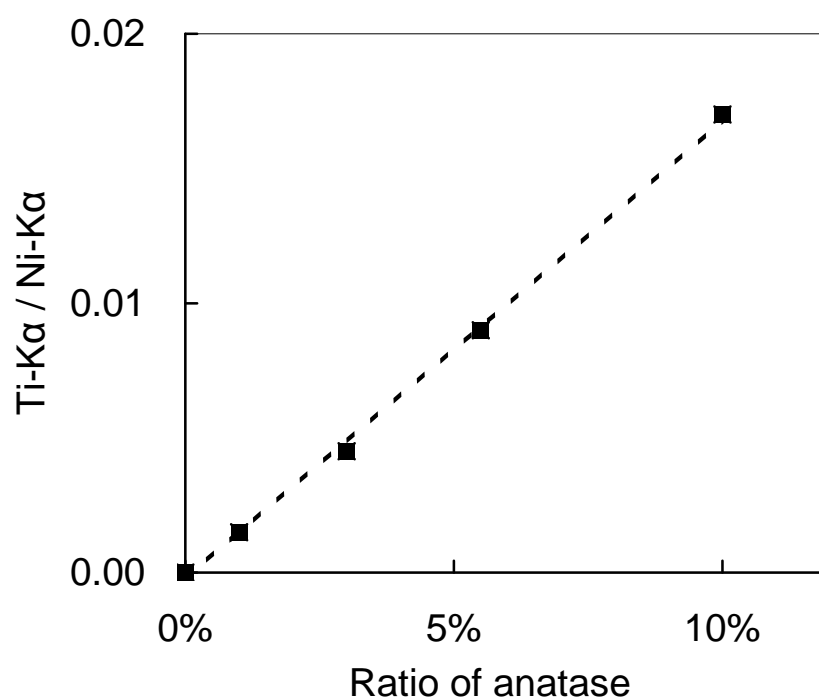


Fig. 2-5 Standard curve of anatase ratio on Ni/anatase composites using X-ray fluorescence.

Fig. 2-6 は、電流密度を変えて作成した複合めっき試料の X 線回折測定結果であり、Table 2-7 は、Ni(111)面に対する Ni(200)面の積分強度比である。いずれの試料も Ni(200)面に選択配向しており、めっき時の電流密度が高いほど、さらに Ni(200)面に高選択配向していた。

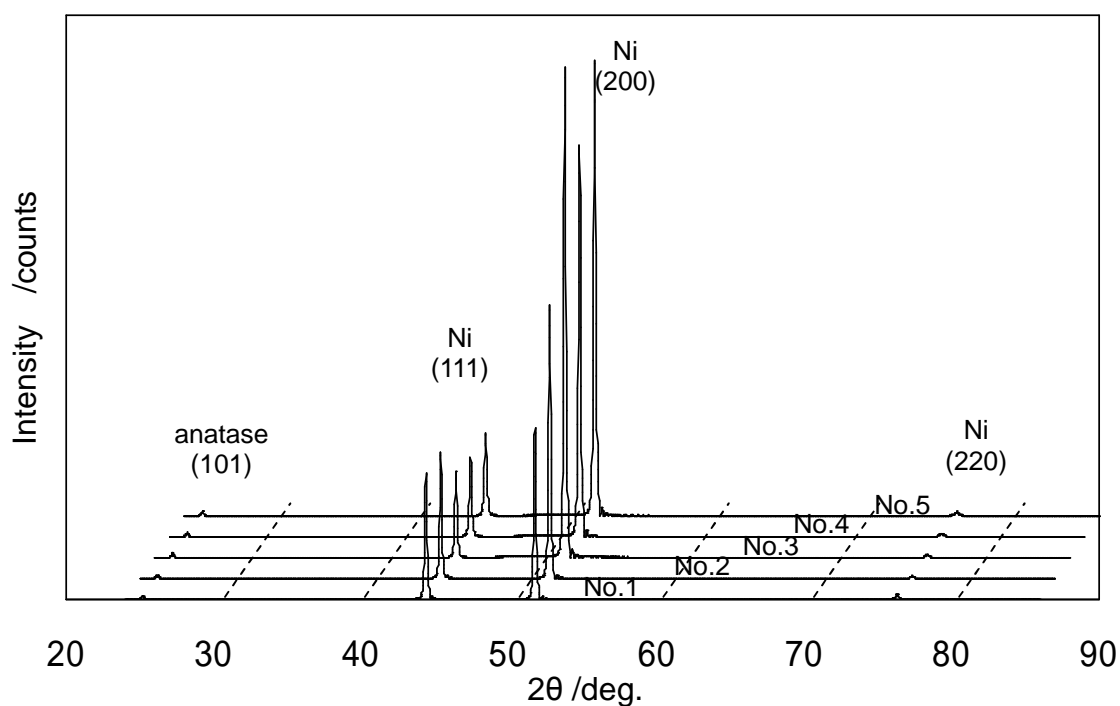


Fig. 2-6 X-ray diffraction patterns of Ni/anatase composite platings.

Table 2-7 Ratios of integrated intensity of X-ray diffraction peaks on Ni/anatase composite platings.

| sample | No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | reference (PDF 87-0712) |
|-------------------------------|---|------|------|------|------|------|----------------------------|
| | current density (A/dm ²) | 1.4 | 2.9 | 5.7 | 8.6 | 14.3 | |
| ratio of integrated intensity | Ni(200) / Ni(111) | 1.35 | 2.11 | 4.36 | 5.44 | 4.97 | 0.42 |
| | Ni(220) / Ni(111) | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.16 |

次に、X線回折法により、各複合めっき試料中の anatase 共析量の定量分析を行った。この際、ニッケルの回折 X 線について選択配向補正を試みた。選択配向補正は、得られた各回折 X 線の積分強度を求め、Ni のメインピークである Ni(111)面に対する Ni(200)面及び Ni(220)面の積分強度比を求めた後、データベース(PDF87-0712)の積分強度比で各々割り、更に 2/3 乗した結果を、データベース(PDF87-0712)の積分強度比で加重平均して求めた値を、定量結果に乘じて行った。このときの定量分析結果を Table 2-8 に示す。選択配向補正がない場合には、蛍光 X 線法による定量結果よりも 1.3 から 2.2 ポイントほど低い値となり、かつ Ni(200)面への選択配向が大きくなるに従って anatase の定量結果が小さくなった。一方、選択配向補正を行った場合、X線回折法と蛍光 X 線分析法との定量結果は 0.1 から 0.56 ポイントの差異となり、X線回折法と蛍光 X 線分析法の 2 通りの方法による定量結果は近い値を示した。なお、複合めっき試料 1~5 は電流密度のみを変えて作製しており、anatase 複合量は試料によらずほぼ一定の値を示すことが考えられ、蛍光 X 線法による定量結果と合致している。一方、X線回折法による定量結果は、選択配向補正を行わない場合は試料間で差異が見られたが、選択配向補正を行った場合は全試料でほぼ同じ値となり、また蛍光 X 線法による定量結果ともほぼ近い値となっていることから、適切な選択配向補正が行えたと考えられる。

Table 2-8 Estimated ratios of anatase on Ni/anatase composite platings using X-ray diffraction.

| sample | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| estimated anatase ratios using X-ray diffraction | no revision of orientation | 1.6% | 1.0% | 0.8% | 0.6% | 0.7% |
| | with revision of orientation | 2.8% | 2.3% | 2.9% | 2.5% | 2.8% |
| reference (using X-ray fluorescence) | | 2.90% | 2.86% | 2.76% | 2.81% | 2.92% |

2-4 結言

市販の X 線回折装置及び解析ソフトを用い，回折 X 線ピークの積分強度からマトリックスフラッシング法を用いて，二酸化チタン粉体試薬の定量分析を行った．その時の試料充填量，繰り返し測定における強度変動，解析ソフト上での条件設定パラメータによる定量分析結果への影響を調べた．

試料充填操作では，混合した各試薬の粒径が異なる場合，試料板への充填量の差異により定量分析結果が変化した．解析ソフト上での条件設定パラメータでは，定量分析の計算に用いるピーク数による影響が最も大きく，特に X 線回折強度の小さい測定結果を用いた定量分析ではその影響が大きかった．

また，試料の組成比と定量分析結果には差が生じた．これは，定量分析に利用している PDF データベースに登録された RIR の試薬・測定条件と今回の試薬・測定条件が異なるためと考えられる．データ解析ソフトの外部標準機能を用いて補正することにより，定量分析の正確さが向上することを確認した．

更に，分散材に二酸化チタン (anatase) 粉体を用いた，二酸化チタン粉体複合電解 Ni めっき皮膜を対象に X 線回折法による定量分析を試みた．電解 Ni め

き皮膜の配向性は電流密度等の電解めっき条件により大きく変化するが，配向補正することにより，X線回折測定結果から，二酸化チタン粉体複合電解 Ni めっき皮膜中の二酸化チタンの結晶相の複合量を定量することができた．

参考文献

- 1) 北村照夫, 谷本繁美, 岩附正明, 西田慎太郎: 分析化学, **47**, 211 (1998).
- 2) 立山博, 陣内和彦, 石橋修, 木村邦夫, 恒松絹江, 諫山幸男: X線分析の進歩, **16**, 237 (1985).
- 3) 貴家恕夫, 中村利広: X線分析の進歩, **3**, 75 (1972).
- 4) 大野勝美, 川瀬晃, 中村利廣: “X線分析法”, pp.72-88 (1987), (共立出版).
- 5) 吉野和典, 掛川一幸, 佐々木義典: 日本セラミックス協会年会講演予稿集 1992, 292 (1992).
- 6) 中村利廣: X線分析の進歩, **18**, 93 (1986).
- 7) F.H.CHUNG: *J. Appl. Cryst.*, **7**, 519 (1974).
- 8) M.DELETTER, A.LERICHE, F.CAMBIER: *Silic. Ind.*, **57**, 3 (1992).
- 9) 松田喜樹, 吉野順子, 野口裕臣, 愛知県工業技術センター研究報告, **36**, 45 (2000).
- 10) 山口文雄, 小浦延幸: 表面技術, **49**, 118 (1998).
- 11) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順: “複合めっき”, (1989), (日刊工業新聞社).
- 12) 山口文雄, 小浦延幸: 表面技術, **47**, 59 (1998).
- 13) 宮内宏哉, 中村知彦, 日置正: X線分析の進歩 **37**, 245 (2006).
- 14) 宮内宏哉: 京都府鍍金工業組合鍍金会例会資料(2006/7/21)

第 3 章 結晶子サイズ定量分析

3-1 緒言

近年，光触媒材料の産業利用が拡大するに従い，工業製品表面に固定された光触媒材料について，結晶構造，結晶子サイズなど光触媒特性に影響が大きい項目を中心に，簡便な評価方法が求められている．最も広く産業利用されているアナターゼ型二酸化チタン粉体を主成分とする光触媒材料では，結晶子サイズが細かいほど常温での光触媒特性は優れるが，一方で結晶子サイズが細かいほど固定化及び使用環境での熱影響により光触媒機能が低下する¹⁾．そこで，広い温度領域で安定した光触媒特性を発揮できるよう，結晶子サイズの異なるアナターゼ型二酸化チタン粉体を混合して用いることがある．これら 2 種類の二酸化チタン粉体を混合した光触媒材料の生産プロセス管理及び製品評価においては，原材料の構成比率を把握し管理することが重要であり，簡便に材料の構成比率を評価できる分析方法が求められている．

結晶子サイズの異なる 2 種類のアナターゼ型二酸化チタン粉体を混合した試料の構成比率は，走査電子顕微鏡(SEM)または透過電子顕微鏡(TEM)による観察から求められる．しかし，SEM で観察できるのは，複数の結晶子からなる一次粒子が集合した二次粒子である場合が多く，また TEM では結晶子サイズを観察しうるが部分的な観察に限られ，試料全体の平均的な構成比率を評価することは困難である．

二酸化チタンの結晶系の同定は，X 線回折法により行われている²⁾．また，X 線回折測定により得られた回折 X 線幅を用いて，結晶子サイズが評価できることは広く知られている．単一の結晶子サイズの分散を持ったアナターゼ型二酸化チタン粉体については，結晶子サイズの違いによる回折 X 線幅への影響につ

いて既に報告されている³⁾。

今回の実験では、回折 X 線幅を用い、結晶子サイズの異なる 2 種類のアナターゼ型二酸化チタン粉体を混合した試料の構成比率を定量するため、X 線回折測定条件による回折 X 線幅への影響を調べた。また、2 種類のアナターゼ型二酸化チタン粉体を混合した試料の混合比率に対する、回折 X 線幅及び結晶子サイズの変化を調べ、定量結果への影響を検討した。更に、回折 X 線幅から算出した結晶子サイズを用い、ガラス基板上に 2 種類のアナターゼ型二酸化チタン粉体を塗布した試料について、アナターゼ粉体の結晶子サイズ毎の構成比率算出を試みた。

3-2 実験方法

3-2-1 供試材

アナターゼ粉体試料には、石原産業製光触媒酸化チタン ST-01 及び ST-21、和光純薬工業製酸化チタン(IV)アナターゼ型、テイカ製光触媒用酸化チタン AMT-600、関東化学製酸化チタン(IV)アナターゼ型の 5 種類を用いた。アナターゼ粉体試料は、そのまま、あるいは 2 種類の粉体を任意の重量比率で混合後に、縦横ともに 20mm、深さ 0.5mm の窪みを持つ X 線回折測定用ガラス試料板へ充填した。なお、粒径の異なる 2 種類の粉体を混合した試料では、ガラス試料板への充填量により充填される粉体の比率が変わる⁴⁾ことから、ガラス試料板への充填は全て、試料表面が均一かつ押し固めない程度に充填した。なお、粉体試料の混合は、結晶性の変化が生じないように、2 種類の粉体試料をガラス容器に入れて密閉し、ガラス容器を十分に振って行った。混合後の試料は、ガラス試料板への充填及び X 線回折測定を 3 回繰り返して行い、十分に混合できていることの確認を行った。

ガラス塗布試料は、エチルアルコール(特級)100 ml の入ったガラスビーカー内に、2 種類のアナターゼ試料を各 5 g ずつ投入し、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した後、攪拌を止めて一定時間静置してから、マイクロピペットを用いて液面の半分の高さから 0.4 ml を分取し、35 mm × 25 mm サイズのガラス板上に滴下した後、60 ° に熱したホットプレート上で乾燥させて作製した。

3-2-2 X 線回折測定

X 線回折装置は、RINT UltimaIII (リガク) を用いた。光学系は、JIS K 0131 に示されている、Cu 管球から発生した Cu-K 線を用いた Bragg-Brentano の集中方式とした。Cu 管球の出力は 40 kV, 40 mA で用いた。アナターゼの最高強度線である (101) 回折 X 線を測定することとし、走査範囲は $2\theta = 23.5^\circ \sim 27.0^\circ$ 、走査ステップは 0.005° とした。発散スリット及び散乱スリット幅は $2/3^\circ$ とし、ソーラススリットは 5° を用いた。回折 X 線幅への影響が比較的大きいと考えられる受光スリット (RS) 幅及び計測時間は変化させて評価した。Cu-K 線の単色化は、湾曲グラファイト結晶 (曲率半径 225 mm) を備えたモノクロメータを用いて行った。なお、平板結晶を備えたモノクロメータで単色化した場合、結晶上の回折点によって回折条件

$$= 2d \sin \theta$$

が異なるため回折 X 線幅に影響するが、湾曲結晶を備えたモノクロメータで単色化した場合には、入射した X 線が点集束するため、回折 X 線幅への影響は小さくなる⁵⁾。実際、湾曲結晶を備えたモノクロメータ及び Ni 箔を用いた 2 通りの方法で単色化を行い、Si 粉末 (NIST SRM 640c) の X 線回折測定を行って回折 X 線幅を比較したところ、回折 X 線幅には有意な差異は見られなかった。

測定した回折 X 線は、解析ソフト MDI JADE 6.0(リガク)を用い、スムージング、バックグラウンド除去及び $K_{\alpha 2}$ 除去を行った後、アナターゼ(101) 回折 X 線の半価幅を求め、これを回折 X 線幅 B_{exp} とした。スムージング処理は、Savitzky-Goley 法による 9 点スムージング処理を 5 から 10 回繰り返して行った。 $K_{\alpha 2}$ 除去は、 $K_{\alpha 1}:K_{\alpha 2}$ 比を 2:1 として除去した⁶⁾。

結晶の歪が無視できる粉体試料の場合、X 線回折測定により得られた回折 X 線幅 B_{exp} は、結晶子による回折 X 線の広がり と装置による回折 X 線の広がり B_i とに分けて考えることができる⁷⁾。装置による回折 X 線の広がり B_i は、数 μm 以上の大きなサイズの結晶子を有する試料の回折 X 線幅から実測が可能であり、今回は Si 粉末(NIST SRM 640c)の回折 X 線の半価幅を B_i とした。また、結晶子による回折 X 線の広がり は、実測したアナターゼ(101) 回折 X 線幅 B_{exp} 及び装置による回折 X 線の広がり B_i を用いて、式

$$=(B_{exp}^2 - B_i^2)^{1/2} \quad (1)$$

から求めた⁸⁾。結晶子サイズ D は、Scherrer の式

$$D = K / \cos \quad (2)$$

を用いて求めた。ここで D は結晶子サイズ()、 θ は回折角(rad) K は Scherrer 定数であり 0.9 とした。なお、残留応力や不純物の存在により大きな結晶歪を持つ試料では、結晶歪による回折 X 線の広がりも考慮が必要となる。しかし、今回の実験の目的は結晶子サイズ別での混合比率の算出であり、結晶歪の影響を除いて結晶子サイズを精密に求めることは目的としていない。また、評価対象とした 5 種類のアナターゼ粉体試料は高純度かつ数百 程度の微細な結晶子サイズを有しており、回折 X 線幅への顕著な影響を及ぼすほどの結晶歪を持つことは考えにくい。従って、今回の実験では結晶歪の影響を評価することなく、式(1)及び(2)をそのまま用いることとした。

3-2-3 検討項目

- ・5種類のアナターゼ粉体試料のX線回折測定を行い、結晶子による回折X線の広がり及び結晶子サイズDを求める。
- ・結晶子サイズの異なる2種類のアナターゼ粉体を混合した試料について、混合比率と回折X線幅及び算出した結晶子サイズとの関係について検討する。
- ・受光スリット(RS)のスリット幅の違いが、回折X線幅と結晶子サイズへ及ぼす影響、2種類のアナターゼ粉体の混合比率と結晶子サイズとの関係へ及ぼす影響について検討する。
- ・回折X線強度の違いによる回折X線幅及び結晶子サイズの測定変動を評価し、結晶子サイズから混合比率を求めることが可能な、2種類の回折X線幅の差異について検討する。
- ・回折X線幅から算出した結晶子サイズDを用い、ガラス板上に塗布された結晶子サイズの異なる2種類のアナターゼ粉体の構成比率算出を試みる。

3-3 結果と考察

3-3-1 回折X線幅及び結晶子サイズ

5種類のアナターゼ粉体試料(ST-01, ST-21, Wako, AMT-600, Kanto)の回折X線をFig. 3-1に示す。ここで、受光スリット(RS)幅は0.10 mm、計測時間は1ステップ10秒とした。各アナターゼ粉体試料のアナターゼ(101)回折X線幅 B_{exp} 、結晶子による回折X線の広がり及び結晶子サイズDをTable 3-1に示す。試料1は回折X線ピーク高さ及び積分面積が最も低くかつ回折X線幅 B_{exp} は最も広く、算出した結晶子サイズDは最も小さかった。一方、試料5は回折X線ピーク高さ及び積分面積が最も高くかつ B_{exp} は最も狭くDは最も大きかった。

試料 2 と試料 3 は、 B_{exp} 、 D とともに約 2 % の差異であった。なお、試料 3 (結晶子サイズ 226) 及び試料 5 (558) を、レーザー回折式粒径測定装置 (SALAD-2000A, 島津製作所) を用いて粒径測定した結果は、各々、 $2.76 \mu\text{m}$ 及び $0.71 \mu\text{m}$ となり、結晶子サイズとの関係は見られなかった。これは、レーザー回折式粒径測定などの粒径測定方法により求められる粒径は、複数の結晶子が集合した一次粒子、あるいは一次粒子が集合した二次粒子の径であり、結晶子サイズと直接関係していないためである。

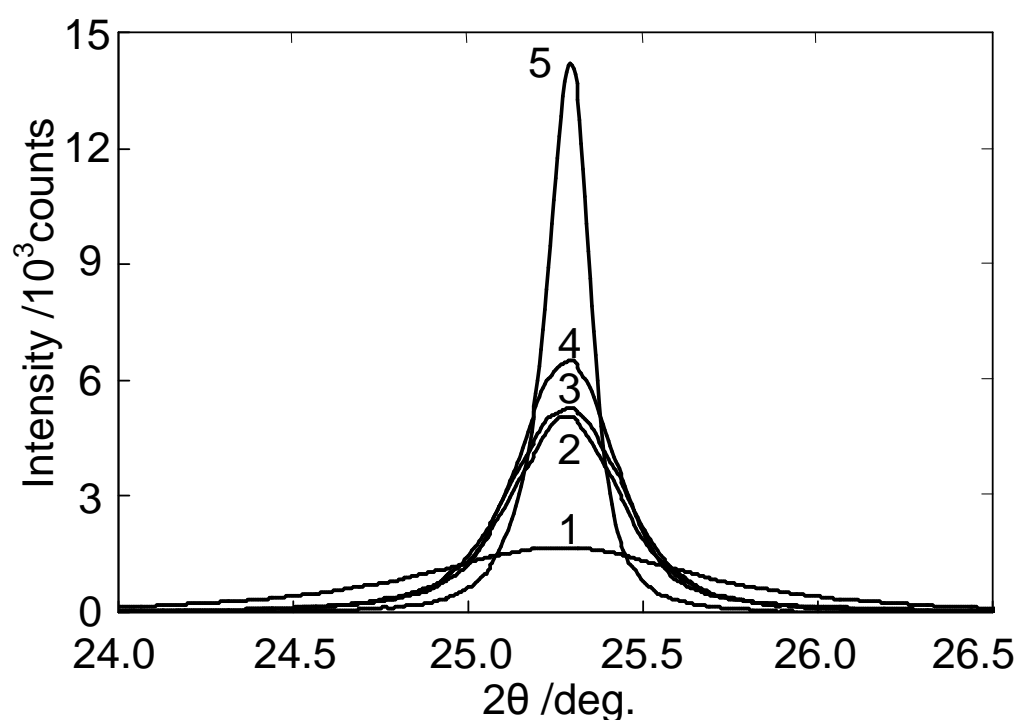


Fig. 3-1 X-ray diffractions of TiO₂ anatase samples.

Table 3-1 Full width at half maximum of anatase (101) diffraction peak (B_{exp}), pure X-ray diffraction broadening due to crystallites (β) and crystallite size (D) of TiO_2 anatase samples.

| No. | sample | B_{exp}^{*1} (10^{-3}rad) | β^{*2} (10^{-3}rad) | D^{*3} (\AA) |
|-----|--|--|---|------------------------------|
| 1 | ST-01 (Ishihara) | 12.90 | 12.83 | 111 |
| 2 | ST-21 (Ishihara) | 6.56 | 6.42 | 221 |
| 3 | TiO_2 anatase (Wako Pure Chemical) | 6.42 | 6.28 | 226 |
| 4 | AMT-600 (Teika) | 5.79 | 5.64 | 252 |
| 5 | TiO_2 anatase (Kanto Kagaku) | 2.88 | 2.55 | 558 |

*1 full width at half maximum of an anatase (101) diffraction peak

*2 pure X-ray diffraction broadening due to crystallites

*3 crystallite size

3-3-2 混合試料の回折 X 線幅及び結晶子サイズと混合比率

結晶子サイズ D が 226 及び 558 と約 2 倍の差異が確認できた試料 3 及び 5 について、試料 3/試料 5 の重量比が 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 となるよう混合した試料のアナターゼ(101)回折 X 線を Fig.3-2 に示す。ここで、RS 幅は 0.10 mm, 計測時間は 1 ステップ 10 秒とした。試料 3 の比率が増すほど、回折 X 線強度が低下する一方で、回折 X 線幅が増すことを確認できた。

試料 3 と 5 を混合した試料について、試料 3 の重量比率に対するアナターゼ (101)回折 X 線幅 B_{exp} 及び結晶子サイズ D の変化を Fig. 3-3 に示す。なお、ここで式(2)により求められる D は、混合試料の重量平均した結晶子サイズを示すこととなる⁹⁾。なお、装置による回折 X 線の拡がり B_i は $1.34 \times 10^{-3}\text{rad}$ であった。試料 3 の重量比率が増えるにつれて、 B_{exp} は直線的に増え、 D は直線的に減少した。試料 3 の重量比率と B_{exp} 及び D との相関係数の値は、ともに 0.98 であった。

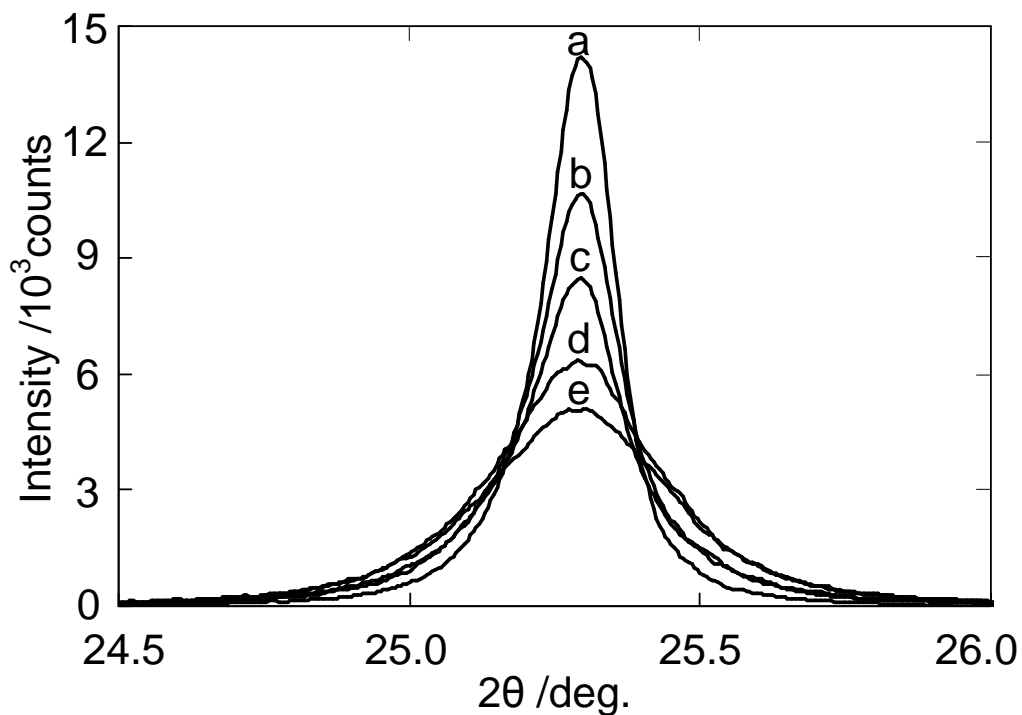


Fig. 3-2 X-ray diffractions of mixed 3 and 5 samples. 3/5 ratios are (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25 and (e) 100/0.

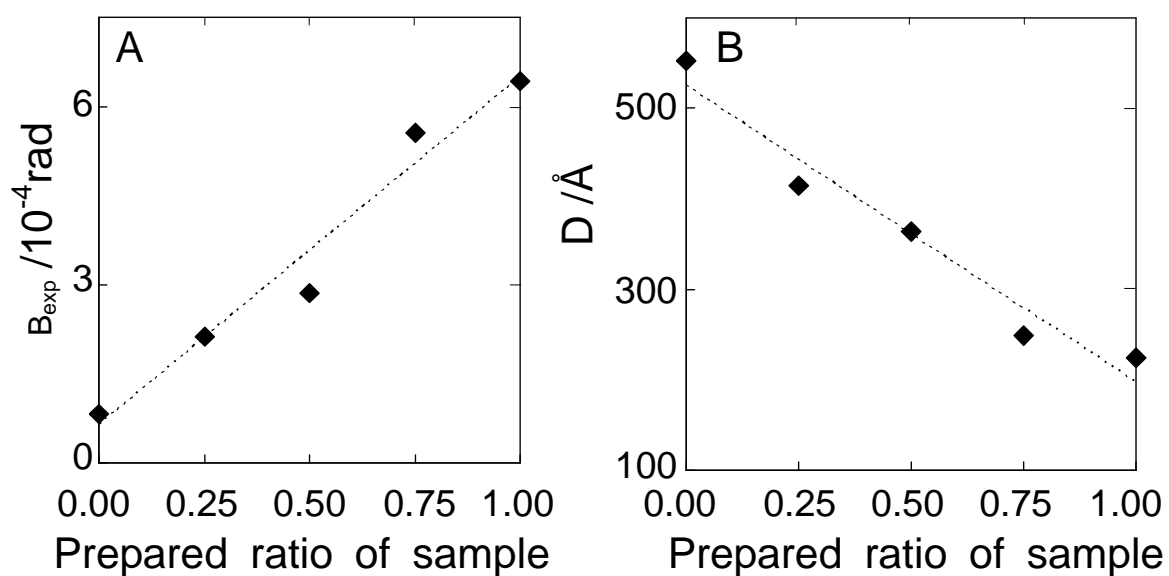


Fig. 3-3 Full width at half maximum of an anatase (101) diffraction peak (B_{exp}) and crystallite sizes (D) of mixed 3 and 5 samples. (A); full width at half maximum. (B); crystallite sizes.

次に、試料 3 及び 5 の場合と同様に、試料 1 と 3、試料 1 と 5、試料 2 と 3、試料 3 と 4 を混合した複合試料の X 線回折測定を行い、各複合試料の構成比率に対する回折 X 線幅 B_{exp} 及び平均結晶子サイズ D の相関係数を求めた。得られた相関係数の絶対値を Table 3-2 に示す。

Table 3-2 Absolute correlation coefficient between full width at half maximum of an anatase (101) diffraction peak (B_{exp}) and crystallite size (D) of mixed TiO_2 anatase samples.

| No. | mixed sample | absolute correlation coefficient | |
|-----|--------------|----------------------------------|----------|
| | | B_{exp}^{*1} | D^{*2} |
| I | 1 and 3 | 0.94 | 0.99 |
| II | 1 and 5 | 0.89 | 0.99 |
| III | 2 and 3 | 0.94 | 0.94 |
| IV | 3 and 4 | 0.99 | 0.99 |
| V | 3 and 5 | 0.98 | 0.98 |

*1 full width at half maximum of an anatase (101) diffraction peak

*2 crystallite size

まず、回折 X 線幅の差異が比較的小さい 2 種類のアナターゼ粉体試料を混合した IV 及び V では、混合比率に対する B_{exp} の相関係数は 0.98 以上と高かった。一方、回折 X 線幅の差異が IV 及び V と比べて大きい 2 種類のアナターゼ粉体試料を混合した I 及び II では、混合比率に対する B_{exp} の相関係数は 0.94 及び 0.89 と、IV、V に比べて低い値となった。これは、回折 X 線幅の差異が比較的小さい試料同士では、装置による回折 X 線の拡がり B_i の影響の違いも小さく、 B_i の影響を含んでいる B_{exp} を用いても、混合比率に対する直線性が保たれたものと考えられる。回折 X 線幅の差異が比較的大きい I 及び II では、 B_i の影響の違いも比較的大きくなり、 B_i の影響を含む B_{exp} と試料混合比率との関係の直線性が低下したと

考えられる。

次に、結晶子サイズ D の場合には、 D と混合比率との相関係数は、I, II, IV, V いずれの混合試料でも、0.98 以上の高い値が得られた。 D の算出においては、式(1)を用いて B_{exp} から装置による回折 X 線の拡がり B_i が既に除去されているため、結晶子サイズの差異が比較的大きい場合でも、試料混合比率と D との直線性は保たれたと考えられる。

また、試料 2 と 3 を混合した III では、混合比率に対する B_{exp} 及び D の相関係数は共に 0.94 であり、I, IV, 及び V と比べて低かった。これは、試料 2 と 3 の回折 X 線幅 B_{exp} 及び平均結晶子サイズ D の差異が約 2 % であり、後に検証する測定変動による回折 X 線幅の誤差に対し、試料 2 と 3 の B_{exp} 及び D の差異が有意でなかったことが原因と考える。

3-3-3 受光スリットによる回折 X 線幅への影響

X 線回折において、受光スリット (RS) 幅を広げると回折 X 線強度は増すが、回折 X 線幅は広がる。実際の X 線回折測定では、必要な角度分解能が得られる範囲内でできる限り RS 幅を広く設定して、回折 X 線の SN 比を向上、あるいは X 線回折測定に要する時間の短縮を図ることが一般的である。また、RS 幅を変化させると、装置による回折 X 線の拡がり B_i が変化するため、 B_i の違いによる影響を簡便に評価できる。そこで、X 線回折装置の RS 幅を 0.10 mm から 0.30mm, 0.60mm に広げ、試料 3 及び 5 のアナターゼ(101)回折 X 線を測定し、回折 X 線幅 B_{exp} 及び結晶子サイズ D を求めた結果を Table 3-3 に示す。ここで、RS 幅が 0.10 mm の時の B_i は 1.34×10^{-3} rad, 0.30 mm の時は 1.66×10^{-3} rad, 0.60 mm の時は 2.27×10^{-3} rad であった。結晶子サイズの大きな試料 5 の場合、RS 幅を 0.10mm から 0.60mm に広げた時、 B_{exp} の値に約 13 %, D の値には約 17 % の変化が見られ

た．これは，RS 幅が広いほど回折 X 線幅 B_{exp} に対する装置起因の回折 X 線の拡がり B_i の影響が大きくなることが要因と考えられ， B_{exp} 及び D の値を求めるためには，RS 幅を適切に設定することが必要であることがわかった．また，試料 3 でも，RS 幅の違いによって D 値に約 4 %の差異が見られており，異なる条件で測定した回折 X 線から求めた D 値を相互に比較する場合には，誤差となりうることが示唆された．

Table 3-3 Full width at half maximum of anatase (101) diffraction peak (B_{exp}) and crystallite sizes (D) for various receiving slit sizes.

| sample | RS ^{*1} (mm) | B_{exp} ^{*2} (10^{-3} rad) | D ^{*3} (Å) |
|--------|--------------------------|---|--------------------------|
| 3 | 0.1 | 6.42 | 226 |
| | 0.3 | 6.51 | 223 |
| | 0.6 | 6.67 | 218 |
| 5 | 0.1 | 2.88 | 558 |
| | 0.3 | 2.98 | 533 |
| | 0.6 | 3.26 | 478 |

*1 receiving slit size

*2 full width at half maximum of an anatase (101) diffraction peak

*3 crystallite size

一方，試料 3/試料 5 の重量比が 0/100，25/75，50/50，75/25，100/0 となるよう混合した試料について，RS 幅を 0.10 mm，0.30mm 及び 0.60mm の 3 通りで X 線回折測定を行い，RS 幅毎に D と試料構成比率との関係を求めた時，いずれも相関係数は 0.98 であった． D の絶対値をより精度よく求める場合には RS 幅を適切に設定することが必要であるが， D 値の絶対値を問題とせず， D 値と試料構成比率との相関のみを問題とし， D 値の変化から試料構成比率を求める場合には， D の絶対値を求める場合よりも RS 幅を広げることが可能であることが示唆された．

3-3-4 計測時間による回折 X 線幅への影響

X 線回折測定 of 計測時間を 1 秒, 3 秒, 5 秒, 7 秒, 10 秒と計測時間を変えて, 試料 3 及び 5 の X 線回折測定を 5 回ずつ行い, 回折 X 線の強度の平均値及び回折 X 線幅 B_{exp} の変動係数を求めた. その結果を Fig. 3-4 に示す. 回折 X 線強度が高いほど B_{exp} の変動係数は低下したが, 試料 3 の回折 X 線強度が約 4,500 カウント (計測時間を 10 秒) の場合でも, 0.7 %程度の測定変動が観察された. 今回, 上記 3-3-2 で検討を行った試料 2 と試料 3 の B_{exp} の差異は約 2 %であり, X 線回折測定及びデータ処理の繰り返しによる B_{exp} の変動係数に対して 3 倍未満であった. 混合するアナターゼ粉体試料の回折 X 線幅及び結晶子サイズから 2 種類のアナターゼ粉体の混合比率を求める場合, X 線回折測定及びデータ処理の繰り返しによる回折 X 線幅の変動係数に対し, 3 倍以上の回折 X 線幅の差異を有することが必要であると考えられる. なお, 回折 X 線強度の測定変動は, 回折 X 線強度 (カウント数) の $1/2$ 乗に比例することが知られており, 回折 X 線強度に対する測定変動を検討することが一般的であるため, Fig. 3-4 においても横軸を回折 X 線強度 (カウント) とした. また, 5 回ずつ繰り返して X 線回折測定を行った主な目的は, X 線回折測定による回折 X 線幅の変動を評価することであったことから, 同一試料での単純な繰り返し測定を行っており, ガラス試料板への試料の詰め替えは行っていない.

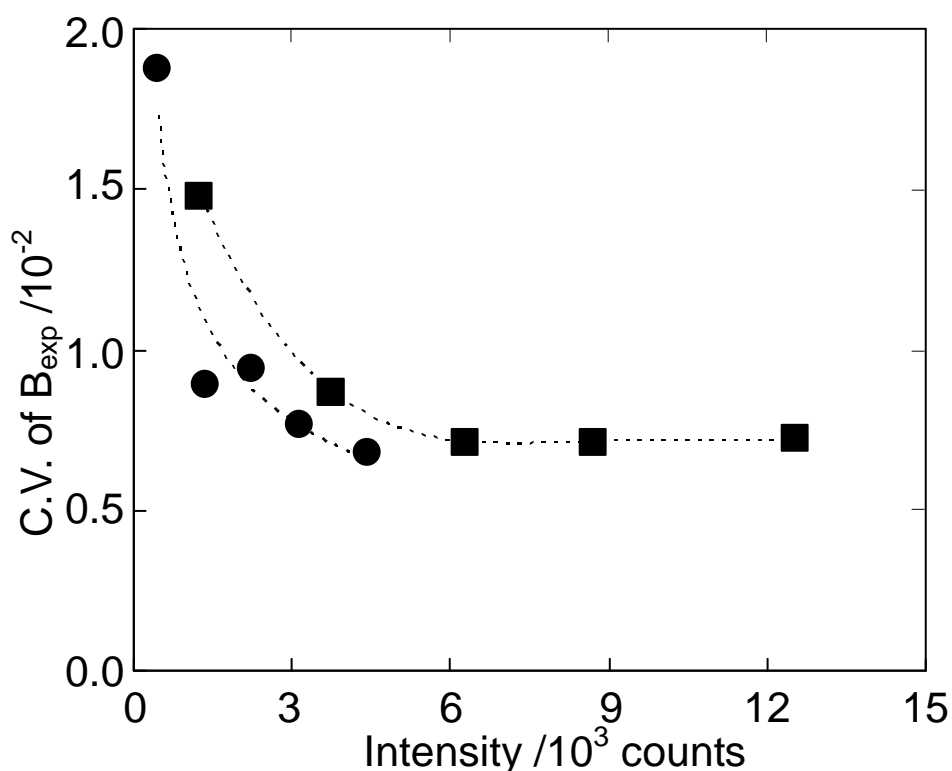


Fig. 3-4 Coefficient of variation on full width at half maximum of anatase (101) diffraction peaks (B_{exp}).

3-3-5 ガラス塗布試料への応用

アナターゼ型二酸化チタン粉体の主な用途の一つに、光触媒材料としての利用があり、板などの基材の表面に付着・固定させて用いられる。そこで、光触媒材料の塗布プロセスにおける生産・品質管理及び製品評価への応用を検討するため、2種類のアナターゼ粉体試料を塗布したガラス板試料のX線回折測定及び結晶子サイズ別の構成比率算出を試みることにした。試料3及び5を混合して攪拌し、攪拌停止後に一定時間静置してから塗布したガラス塗布試料について、アナターゼ(101)回折X線の測定を行い、回折X線幅から結晶子サイズDを求め、Fig. 3-3(b)から求めた試料3の比率とDとの関係を用いて、ガラス板上

の試料 3 の比率を求めた．その結果を Fig. 3-5 に示す．攪拌停止後，分取までの静置時間が長くなるにつれて，試料 3 の占める割合が低下したことが示されており，光触媒材料の塗布プロセスにおける生産・品質管理及び製品評価に利用しうることが示唆された．

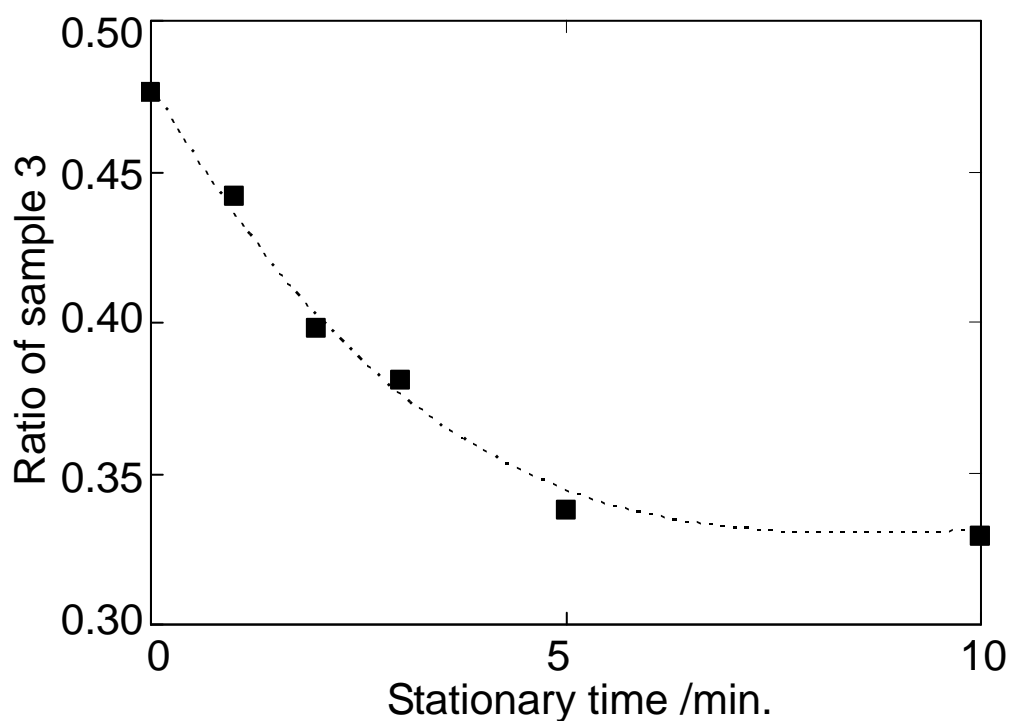


Fig. 3-5 Estimated ratios of sample 3 on the coated glass samples with sample 3 and 5.

3-4 結言

5 種類のアナターゼ粉体試料の X 線回折測定を行い , 実測した装置による回折 X 線の拡がり B_i 及び Scherrer の式を用いて , 各試料の結晶子による回折 X 線の拡がり 及び結晶子サイズ D を求めることができた . 結晶子サイズの異なる 2 種類のアナターゼ粉体を混合した試料について , 混合比率と結晶子サイズ D との間に相関が確認できた . X 線回折測定時の受光スリット幅の違いにより , 装置による回折 X 線の拡がり B_i の値は変化するが , B_i の影響を除去して求めた結晶子サイズ D と混合比率との相関への影響は見られなかった . X 線回折測定の積算時間が長いほど , 回折 X 線幅の測定変動は小さくなることが確認できた . また , 結晶子サイズ D から混合比率を求めることが可能な , 2 種類のアナターゼ粉体の回折 X 線幅の差異について , 回折 X 線幅の測定変動から検討を行った . 最後に , 回折 X 線幅から算出した結晶子サイズ D を用いた , 結晶子サイズの異なる 2 種類のアナターゼ粉体の構成比率定量方法を応用して , ガラス板上に塗布されたアナターゼ粉体の結晶子サイズ毎の構成比率を求めることができた .

参考文献

- 1) 古賀弘毅, 南守, 廣瀬政憲, 小野本達郎, 小野幸徳: 福岡県工業技術センター研究報告, 15, 89 (2005).
- 2) JIS K 5116, 二酸化チタン(顔料) (2004).
- 3) V. Urarov, I. Popov: Mater. Character., 58, 883 (2007).
- 4) 宮内宏哉, 中村知彦, 日置正: X 線分析の進歩, 37, 247 (2006).
- 5) 仁田勇: “X 線結晶学上”, pp.167-168 (1959), (丸善).
- 6) W.A.Rachinger: J. Sci. Instr., 235, 888 (1952).
- 7) 仁田勇: “X 線結晶学下”, pp.489-515 (1961), (丸善).

- 8) H. P. Klug, L. E. Alexander: “ X-Ray Diffraction Procedure ” , John Wiley & Sons Inc., New York (1954) 491-538.
- 9) 高良和武, 細谷資明, 土井健治, 新関暢一訳: “ X 線結晶学の理論と実際 ” , pp.384-409 (1963), (理学電機図書出版); A. Guinier, “ Theorie Et Technique De La Radiocristallographie ” , (1956), (Dunod, Paris).

第 4 章 酸化状態定量分析

4-1 緒言

銅及び銅化合物は、酸化・還元反応を生じやすく、油脂加工、ガス精製、排ガス浄化など、幅広い分野で触媒材料として利用されている¹⁾。これら銅を含む触媒の多くは反応の活性点が銅にあり、銅の酸化数・結晶構造など化学状態が触媒能力に影響するため、銅の化学状態別定性・定量的評価が重要となる。

銅の化学状態別定性・定量分析は、X 線光電子分光分析法による分析方法、湿式化学的に分離する方法などが広く知られている²⁾。しかし、X 線光電子分光分析法による分析方法では超高真空を要しかつ極表面の分析に留まること、湿式化学的分離方法では溶解操作の必要性及び複雑さなどの問題点がある。これら問題点を解決すべく銅の化学状態別定性・定量方法として、X 線回折法の利用が提案されている³⁾。X 線回折法の利用により、固体触媒材料をそのまま大気下において、酸化銅()及び酸化銅()の定性・定量分析が可能となる。しかし、本方法では検量線を作成するため標準物質が必要であり、かつ標準物質の結晶性は定量結果に影響するため、標準物質の選択により異なる定量結果が得られる問題点が存在している。

筆者らは、X 線回折法による定性・定量分析において、標準物質を必要としない、PDF データベース中の参照強度比 (Reference Intensity Ratios: 以下、RIR と略す) を利用した化学状態別定量分析の定量精度について既に報告している⁴⁾。本研究では、この RIR を利用した X 線回折法による定量分析方法を用いることにより、標準物質を必要とせずかつ再現性の高い銅酸化物の酸化数別定量分析を試みた。

また、X 線吸収分光分析測定により得られる Cu K 端 X 線吸収スペクトルは、

銅原子の酸化数によってスペクトル形状が変形することが知られている．そこで工業的に今後実用拡大が期待できる実験室系 X 線吸収分光分析を用いて，銅酸化物の酸化数別定量分析もまた試み，試料形態に適合した化学状態定量分析法の選択の必要性について検討を行った．

4-2 実験方法

4-2-1 供試材

酸化銅試料は，酸化銅(Ⅱ)試薬（和光純薬工業，純度 99.5%）及び酸化銅(Ⅰ)試薬（和光純薬工業，純度 99.9%）を混合して用いた．試料の化学状態の変化を防ぐため，混合後速やかに測定を行った．

4-2-2 X 線回折測定

X 線回折測定は，粉末 X 線回折装置 RINT Ultima（リガク）を用いた．光学系は，JIS K 0131 に示されている，Cu 管球から発生した Cu-K 線を用いた Bragg-Brentano の集中方式とした．Cu 管球の出力は 40 kV，40 mA で用いた．Cu₂O 及び CuO の回折 X 線を広範囲で測定するため， 2θ が 20°～80°まで連続測定を行った．走査ステップは 0.02°，走査速度 4°/min.とし，1 測定に要した時間は約 20 分であった．発散スリット及び散乱スリット幅は 2/3°，受光スリット幅を 0.30 mm とし，ソーラスリットは 5°を用いた．Cu-K 線の単色化は，湾曲グラファイト結晶（曲率半径 225 mm）を備えたモノクロメータを用いて行った．測定データの解析は，解析ソフト MDI JADE 6.0 を用い，PDF データベースの参照強度比（RIR）を用いた定量分析方法により酸化銅(Ⅱ)と酸化銅(Ⅰ)の存在比の分析を行った．PDF データベースには，酸化銅(Ⅱ)が #78-2078，酸化銅(Ⅰ)が #80-1916 を用いた．

4-2-3 X線吸収分光分析

Cr K端X線吸収スペクトルは、リガク製X線吸収分光分析装置R-XAS LOOPER¹⁴⁾を用い、室温下、透過法で測定した。X線源にはLaB₆フィラメント及びMoターゲットを備えた管球を用い、管電圧及び電流値は17 kV, 30 mAとした。モノクロメータにはヨハンソン型湾曲Ge(440)結晶、I₀及びI検出器としてそれぞれアルゴンガス封入プロポーションナルカウンタ及びシンチレーションカウンタを用いた。Cu-K端のXAFS測定のエネルギー範囲は8800～9180 eVとし、吸収端近傍は0.5 eVステップ、その他の領域は1～10 eVステップで測定した。1ステップあたりの積算時間は5秒とした。XAFS測定に要した時間は1測定あたり約15分であった。XANES解析は、REX2000 ver.2.3.3プログラム²¹⁾を用いて行った。得られたスペクトルはVictoreenの式を用いてバックグラウンドを除去した後、スペクトル強度の最小値及び最大値から求めたエッジジャンプで割って規格化した。

4-3 結果と考察

4-3-1 X線回折測定結果

酸化銅() / 酸化銅()の混合比率を変えて作成した試料のX線回折測定結果をFig. 4-1に示す。混合試料のX線回折測定結果は、酸化銅()のX線回折パターンと酸化銅()のX線回折パターンの重ね合わせで得られ、またそのピーク強度は酸化銅() / 酸化銅()の混合比率により変化している。

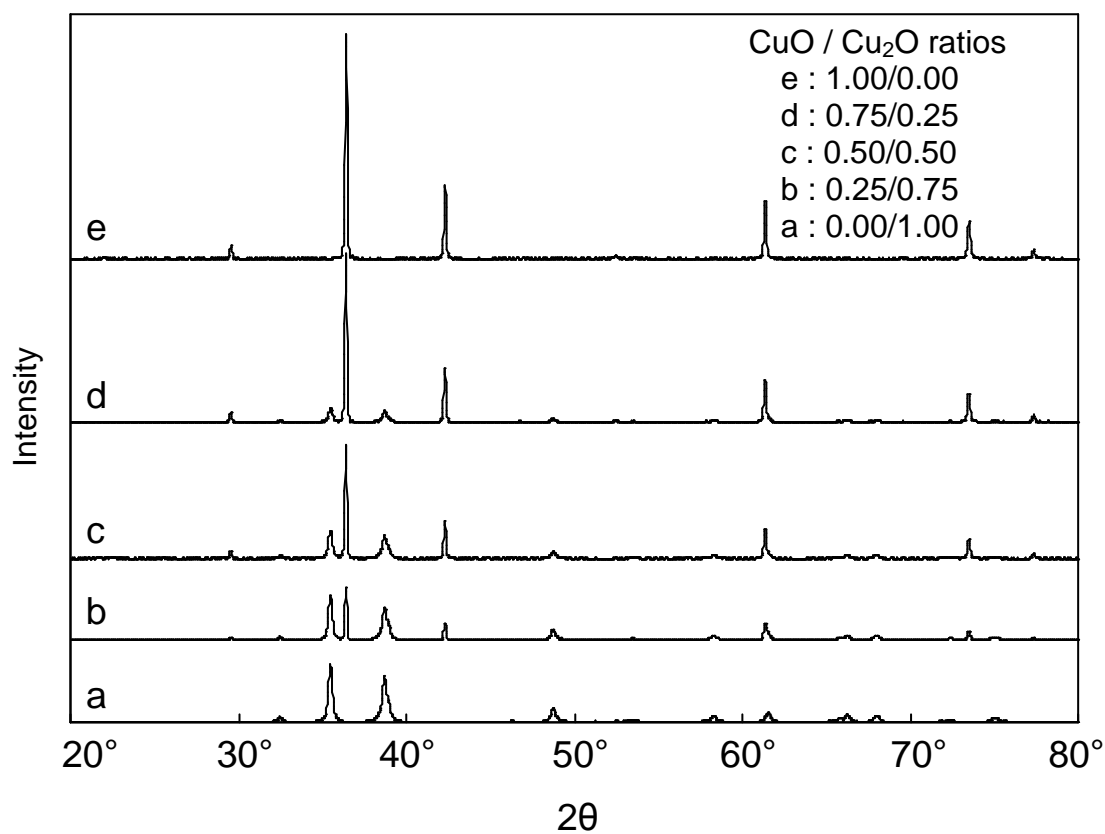


Fig. 4-1 X-ray diffraction patterns of cupper oxide samples.

この X 線回折測定結果に基づき，RIR を用いた定量分析を行った結果を Fig. 4-2 に示す．酸化銅(Ⅱ) / 酸化銅(Ⅰ)の混合比率に対し，RIR を用いた定量分析結果は高い相関性を有しており，その相関係数は 0.999 であった．

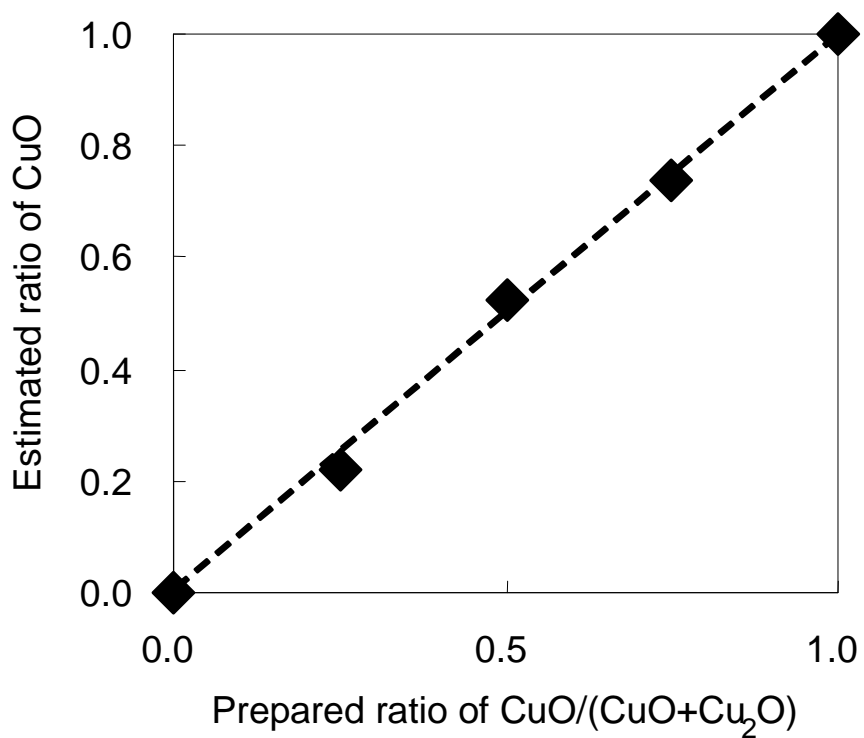


Fig. 4-2 Estimated ratios of CuO by X-ray diffraction patterns.

4-3-2 X線吸収分光分析結果

酸化銅(Ⅱ)/酸化銅(Ⅰ)の混合比率を変えて作成した試料のCu K 端X線吸収スペクトルをFig. 4-3に示す．酸化銅(Ⅱ)の比率が増すにつれて吸収端エネルギー値が高エネルギー側にシフトしていることが確認できる．

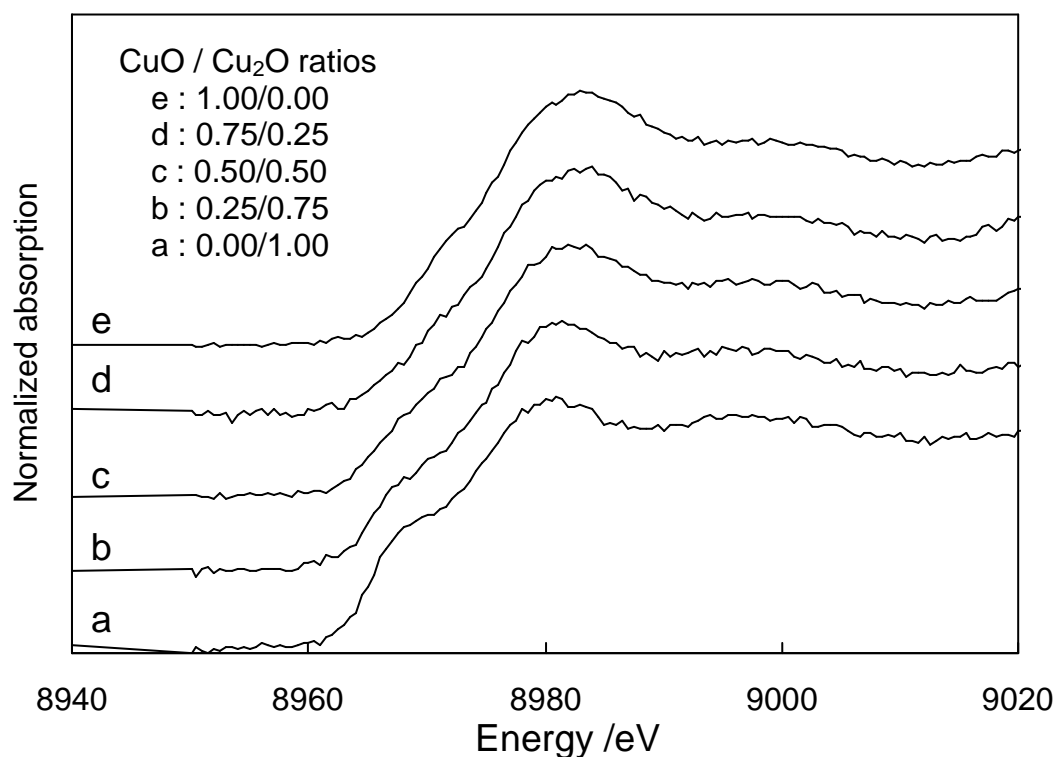


Fig. 4-3 Cu-K edge X-ray absorption spectra of copper oxide samples.

次に、酸化銅(Ⅱ)及び酸化銅(Ⅰ)の混合試料の混合比率に対する、酸化銅(Ⅱ)及び酸化銅(Ⅰ)のCu K 端 X 線吸収スペクトル (Fig. 4-3 (A)及び(E)) を用いて、Fig. 4-3 の各 X 線吸収スペクトルをピーク分離して求めた酸化銅(Ⅱ)/酸化銅(Ⅰ)比率を Fig. 4-4 に示す。X 線回折法の場合と同様、酸化銅(Ⅱ)/酸化銅(Ⅰ)の混合比率に対し、Cu K 端 X 線吸収スペクトルのピーク分離から求めた酸化銅(Ⅱ)/酸化銅(Ⅰ)比率の定量結果は高い相関性を有しており、その相関係数は 0.986 であった。

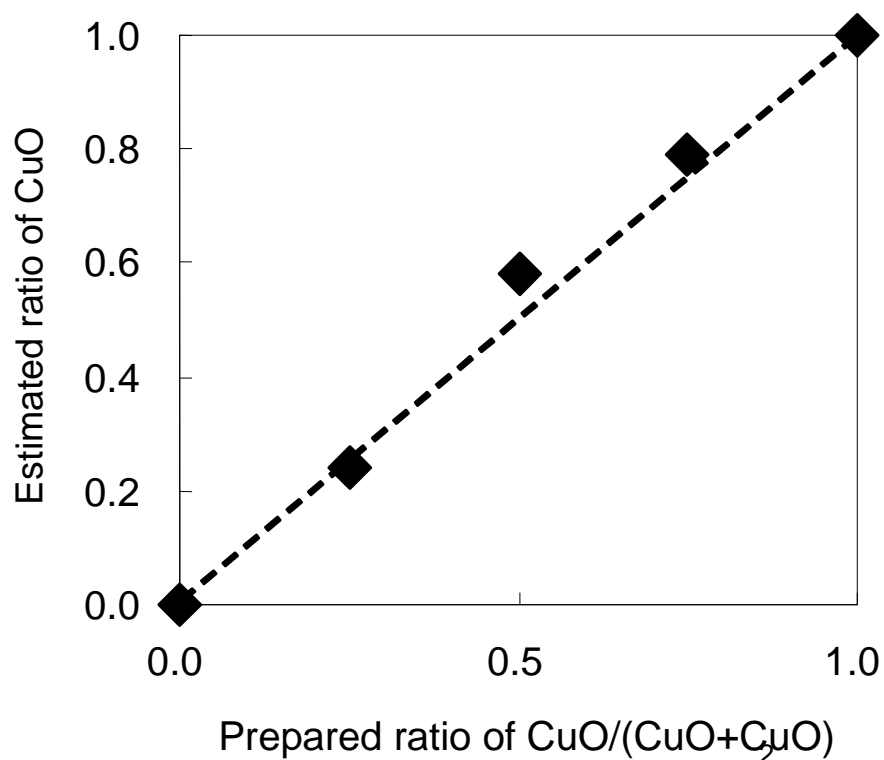


Fig. 4-4 Estimated ratios of CuO by Cu-K edge X-ray absorption spectra.

今回、X線回折法及びX線吸収分光分析法のいずれからでも、酸化銅() / 酸化銅()の比率を定量することができた。しかし、X線回折法では、試料の結晶性が低い場合、ピーク強度が低くかつピーク幅が広がるため、定量性は低下する。一方、X線吸収分光分析法では、Cu K吸収端のエネルギー値で定量するため、なるべくノイズの少なくかつ適切なエッジジャンプを有するスペクトルが必要となる。そのため、試料中の銅酸化物含有量が少ない場合、板状やバルク状のサンプルなど蛍光法での測定が必要な場合には、十分なエッジジャンプが得られなかったりノイズの大きいスペクトルになったりするため、定量精度は大幅に低下するものと考えられる。また、ピーク分離法による定量は、比較的ピー

ク分離の容易なシスチン及び無水硫酸ナトリウムの混合物中の場合でも $\pm 1.2\%$ の誤差が観察された⁵⁾ように一般に精度が低く、検量線法を用いることも検討が必要である。

4-4 結言

今回、酸化銅() / 酸化銅() 試薬を混合した試料について、RIR を用いた X 線回折法による定量分析及び Cu K 端 X 線吸収スペクトルのピーク分離による定量分析を行うことにより、精度の高い酸化銅()、酸化銅() の化学状態別定量分析を行うことができた。X 線回折法では試料の結晶性が低い場合、X 線吸収分光分析法では試料濃度が低い試料など解析可能な程度のエッジジャンプと SN 比を持ったスペクトルが得られにくい場合などは、定量精度が大幅に低下すると考えられる。

参考文献

- 1) 触媒工業協会:触媒の話,<http://www.cmaj.jp/index.html>.
- 2) 松本健,木羽敏泰:分析化学,30,12(1981).
- 3) 菊田芳和,阪本博:分析化学,39,T1(1990).
- 4) 宮内宏哉,中村知彦,日置正:X 線分析の進歩,37,245(2006).
- 5) Q.Wenqi, J.Kawai, S.Fukushima, A.Iida, K.Furuya, Y.Gohshi: *Bunseki Kagaku*, **36**(1987), 301.

第 5 章 微量金属複合化合物の酸化状態定量分析

5-1 緒言

クロム化合物は、2, 3, 4, 6 価と様々な酸化数の化合物を形成するが、自然環境中のクロムは主に Cr() 及び Cr() 化合物の形態で存在している¹⁾。Cr() が生体必須元素であるのに対して、Cr() は微量でも高い毒性を持っているため、様々な生活環境中における Cr() の分析への関心も高くなっている。近年、工場移転及び閉鎖等による跡地の再開発が増加し、工場跡地の Cr() 等重金属類による土壌汚染が問題となったため、2003 年に土壌汚染対策法が施行され、工場跡地等の土壌中に含まれる Cr() 等特定有害物質の土壌含有量基準が示された。また、廃棄される工業製品中に含まれる Cr() に対し、欧州連合 (EU) による RoHS 指令では電子・電気機器に用いられる電線被覆材や装置筐体等のプラスチック材料中の Cr() 含有量が規制されている。これら環境試料中に含まれる Cr() を選択的に検出し定量することは重要な分析測定課題の一つである。特に数多くの工場跡地等にて土壌汚染が問題となり²⁾、また大量生産されている電子・電気機器中の Cr() 含有量が規制されている今日、簡便かつ迅速な Cr() の分析方法が求められている。

土壌中のクロムの分析は、土壌試料を分解後に原子吸光法、誘導結合プラズマ原子発光分析法(ICP-AES)等を用いて分析する方法、あるいは土壌試料をそのまま蛍光 X 線分析する方法が広く利用されている¹⁾³⁾。しかし、これらの方法はいずれも全量クロムの分析であり、Cr() を選択的に分析する方法ではない。プラスチック中のクロムの分析もまた、酸分解後に ICP-AES 等を用いて分解する方法⁴⁾、あるいはそのまま蛍光 X 線分析する方法⁵⁾が広く利用されているが、これらもまた全量クロムの分析方法である。土壌等の環境試料から溶媒抽出し

た Cr() を選択的に分析する方法としては、工場排水試験方法として JIS 化されているジフェニルカルバジド吸光光度法⁶⁾を用いた分析方法が広く利用されている。しかし、この分析方法では試料中 Cr() の抽出効率など抽出作業上の問題点に加え、溶液試料の着色や鉄イオンによる干渉など吸光光度測定上の問題が存在しており、操作、定量精度に課題がある⁷⁾。

分解・抽出等の前処理を必要とせず、環境試料をそのまま測定して含有 Cr() を選択的に定性及び定量可能な分析方法として、放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析が報告されている⁸⁾⁹⁾。Cr K 端 X 線吸収端構造 (XANES) スペクトルでは、クロムの酸化数変化に伴う吸収端位置のシフトに加え、p-d 混成軌道を有する tetragonal 構造の四配位化合物を形成する Cr() の強いプリエッジピーク¹⁰⁾¹¹⁾が観察されるため、XANES スペクトル上での Cr K 吸収端位置のシフト量及びプリエッジピークの高さを用いて容易に Cr() の価数別定性及び定量分析を行うことができる¹²⁾。しかし放射光を用いた本方法では分析可能な実験場所やビームタイムが限られているため、より簡便に Cr() を分析する方法が求められている。

一方、放射光を用いない実験室系 XAFS 分析も従前より研究されてきた。実験室系 XAFS 分析は、放射光を用いた分析と比べて X 線強度は劣るが、実験室規模での XAFS 測定が簡便に行える利点があり、1980 年代には既に回転陰極型 X 線管を備えた実験室系 XAFS 装置が開発され市販されてきた¹³⁾。近年、X 線源に開放型管球を備え、かつ試料を固定したまま X 線源が移動して XAFS 測定を行う、コンパクトで比較的取り扱い容易な新規実験室系 XAFS 装置が開発された¹⁴⁾。この新規実験室系 XAFS 装置を用い、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中のマンガンの価数評価¹⁵⁾や数 mass% のクロムを含むスラグ中 Cr() の定量¹⁵⁾¹⁶⁾など、いくつかの研究例が既に報告されている。

本研究では、この新規実験室系 XAFS 装置を用い、環境試料中のクロムの価数評価を試みた。実験室系 XAFS 装置を用いて環境試料中のクロムを測定する場合、環境試料中のクロム濃度は数百 ppm 以下と低いことが多いため、十分な計測強度を得るための XAFS 測定条件の検討が求められる。また、得られた XANES スペクトルは SN 比が低いため、スムージングなどのデータ処理¹⁷⁾も必要となる。今回、実験室系 XAFS 装置を用いた土壌標準試料及びプラスチック標準試料の Cr K 端 X 線吸収スペクトルの測定を試み、数百 ppm 程度のクロム濃度を有する環境試料中の XAFS 測定条件及びデータ処理方法について検討を行った。

5-2 実験方法

5-2-1 供試材

土壌試料は、土壌認証標準物質 JSAC0401¹⁸⁾（日本分析化学会、以下、JSAC 土壌試料と略す）及び KKS-1100-008（鋼管計測株式会社、以下、KKS 土壌試料と略す）を用いた。JSAC 土壌試料中の総クロム濃度は認証値が示されており、 50.4 ± 5.1 mg/kg (50.4 ± 5.1 ppm) である。KKS 土壌試料では鉛、水銀、ヒ素、カドミウム及びセレン用の標準物質でありクロムの分析成績は示されていないが、蛍光 X 線分析装置（島津製作所、EDX-800）でクロムが検出されたため測定に用いた。プラスチック試料は、有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 JSAC0615¹⁹⁾（日本分析化学会、 212.8 ± 4.3 μ g/g (212.8 ± 4.3 ppm)) を用いた。

参照試料は Cr_2O_3 粉末（一級、和光純薬工業、Cr()）及び CrO_3 粉末 (>98% pure, 和光純薬工業、Cr()) を、Cr()/Cr() 比が 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 となるよう各々秤量し、窒化ホウ素粉末（特級、和光純薬工業）を加えて混合した後、プレスして錠剤にしたものを作成して用いた。窒化ホウ素粉末の

添加量は、Victoreen の式 $\mu = C^3 \cdot D^{-4}$ から求めた質量吸収係数を μ (cm²/g) , 試料厚を t (cm) とするとき , Cr K 吸収端直後の μt が 2 以下 , Cr K 吸収端直前の μt と直後の μt との差 , すなわちエッジジャンプが 1 程度となるように調整した . なお , クロム化合物中のクロムは 3 価 , 6 価以外にも 2 価 , 4 価の酸化数をとるが , 2 価及び 4 価のクロム化合物は容易に酸化又は還元され主として 3 価クロム化合物に変化するため , 自然環境中のクロムは主に 3 価及び 6 価のクロム化合物として存在している¹⁾ことから , 今回の実験では Cr() 及び Cr() 試薬を混合した参照試料を準備した .

5-2-2 X 線吸収分光分析

Cr K 端 X 線吸収スペクトルは , リガク製 X 線吸収分光分析装置 R-XAS LOOPER¹⁴⁾ を用い , 室温下 , 土壌及びプラスチック試料は蛍光法²⁰⁾で測定した . 参照試料は , 蛍光法で測定した場合に生じうる自己吸収による X 線吸収スペクトルの形状変化²⁰⁾を避けるため , 透過法で測定した X 線源にはタングステン管球を用い , Cr K 吸収端近傍での X 線吸収スペクトル上のバックグラウンドが低くかつ信号強度が高くなる条件を検討し , 管電圧及び電流値は 11 kV , 40 mA とした . なお管電圧を 12 kV 以上に設定すると , タングステンの L 線によるバックグラウンドが増大するため , 管電圧は 11 kV 以下とする必要があった . モノクロメーターにはヨハンソン型湾曲 Ge(220) 結晶 , 入射 X 線計測用 I_0 及び蛍光・透過 X 線計測用 I 検出器としてそれぞれネオンガス封入プロポーショナルカウンタ及びシンチレーションカウンタを用い , 分光結晶と I_0 検出器の間にはヘリウムパスを設けた . 蛍光法の測定では , 散乱 X 線による影響を低減させるため , バナジウム箔 (7 μ m 厚) を I 検出器の前に設置した . スリットは , Cr() / Cr() 比が 100/0 の参照試料の Cr K 端 X 線吸収スペクトル上に観察されたプリエッジピークの半

値幅に影響を与えない範囲内で，できる限り広く設定することとし，発散スリットを 4 mm，受光スリットを 0.5 mm に設定した．Cr K 端 XAFS 測定のエネルギー範囲及び測定ステップは Table 5-1 のとおり設定した．今回，蛍光法で測定した土壌及びプラスチック試料は，土壌試料を午前及び午後の半日ずつ，プラスチック試料は深夜無人運転で測定を行ったため，1 ステップあたりの積算時間は参照，土壌及びプラスチック試料でそれぞれ 5，100，400 秒に設定し，XAFS 測定に要した時間は，土壌試料約 3 時間，プラスチック試料約 12 時間，参照試料は約 10 分であった．各試料の Cr K 端 X 線吸収スペクトルの XANES 解析は，REX2000 ver.2.3.3 プログラム²¹⁾を用いて行った．スムージング処理は Savitzky-Golay 法²²⁾を用いて複数回繰り返し行った．XANES スペクトルは，土壌及びプラスチック試料ではスムージング処理後，参照試料では得られたスペクトルをそのまま，Victoreen の式を用いてバックグラウンドを除去した後，5950eV から 6010eV 間のスペクトル強度の最小値及び最大値から求めたエッジジャンプで割って規格化した．規格化した Cr K 端 XANES スペクトル上のプリエッジピークの極大点であった 5989eV での計測強度をプリエッジピーク高さとした．また，規格化した Cr K 端 XANES スペクトルを微分し，Cr K 吸収端近傍の微分スペクトルを 2 次曲線で近似したときの極大値をとるエネルギー値を Cr K 吸収端エネルギー値とした．

Table 5-1 Energy range and steps of the recorded XAFS spectra.

| energy range (eV) | energy for 1 step (eV) |
|-------------------|------------------------|
| 5848 – 5958 | 10.0 |
| 5958 – 5978 | 2.0 |
| 5978 – 6018 | 0.5 |
| 6018 – 6028 | 2.0 |

5-2-3 組成分析

土壌試料の総クロム濃度は ICP-AES により決定した。土壌試料溶液は、各土壌試料を 90 ℃, 24 時間乾燥させ、デシケーター内で放熱した後、各土壌試料を 0.5 g ずつテフロン密閉容器に正確に量り取り、硝酸（60%、有害金属分析用、和光純薬工業）を加えて 230 ℃ にマイクロ波加熱し、放熱後に溶解残渣を PTFE シリンジフィルター（0.45 μm、アドバンテック）を用いて除去した後、純水で定容して作成した。マイクロ波試料前処理装置はマイルストーンゼネラル製 ET0HS1 を、ICP 発光分光分析装置はエスアイアイ・ナノテクノロジー製 SPS3100HVUV を用いた。

5-3 結果と考察

5-3-1 総クロム量

各土壌試料溶液中の Cr 濃度を ICP 発光分光分析により測定した結果から求めた、各土壌試料中の総クロム濃度を Table 5-2 に示す。JSAC 土壌試料中の総クロム濃度の測定結果は 54.7 ppm であり、JSAC 土壌試料の認証値（ 50.4 ± 5.1 ppm）の許容差の範囲内であった。一方、KKS 土壌試料中の総クロム濃度の測定結果は 606 ppm であった。

Table 5-2 Concentrations of chromium in each soil sample examined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES).

| <i>sample</i> | <i>concentration of chromium (ppm)</i> |
|---------------|--|
| JSAC | 54.7 |
| KKS | 606 |

5-3-2 X線吸収分光分析

参照試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Fig. 5-1 に示す． CrO_3 を含む試料では 5989 eV 付近に急峻なプリエッジピークが観察された．本測定条件は, 数百 ppm レベルのクロムを分析するために幅広いスリットを利用しているが, CrO_3 のプリエッジピークを検出するのに十分なエネルギー分解能が得られていることを確認できた．Fig. 5-2 に, 各参照試料の XANES スペクトルのプリエッジピーク高さを示す．Cr() 比率が増すにつれ, プリエッジピークが高くなることを確認できた．また, Fig. 5-3 に, 各参照試料の Cr K 吸収端エネルギー値を示す．Cr() 比率が増すにつれて Cr K 吸収端位置が高エネルギー側にシフトすることを確認できた．

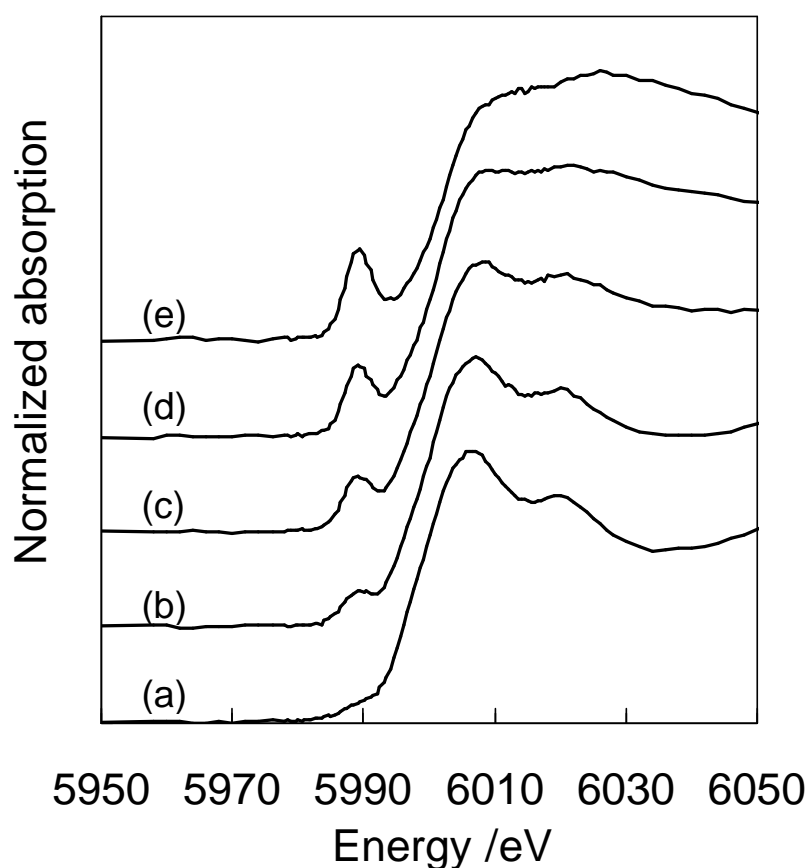


Fig. 5-1 Cr-K edge XANES spectra of reference samples with various Cr(VI)/Cr(III) ratios. Cr(VI)/Cr(III); (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25 and (e) 100/0.

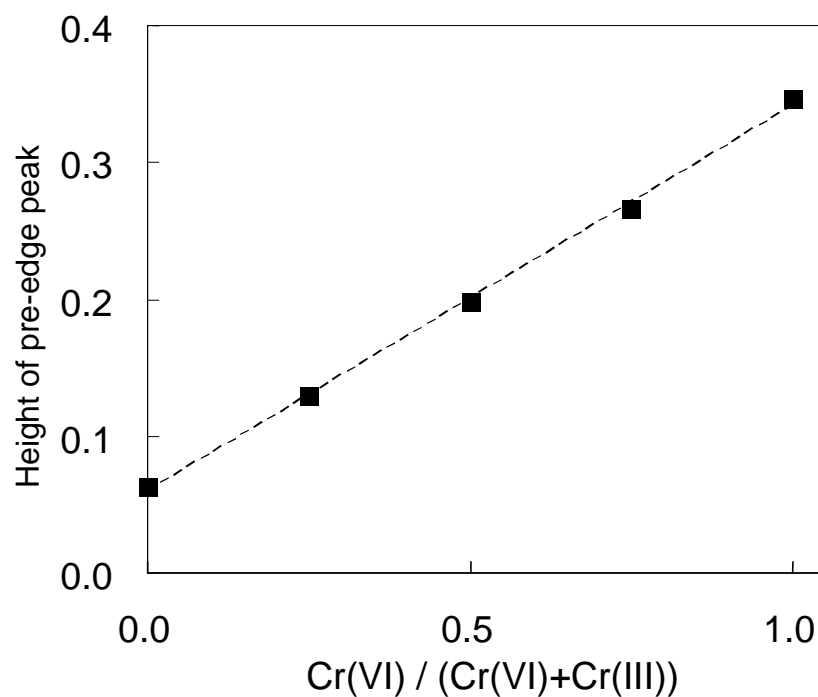


Fig. 5-2 Height of pre-edge peaks on the XAFS spectra of reference samples.

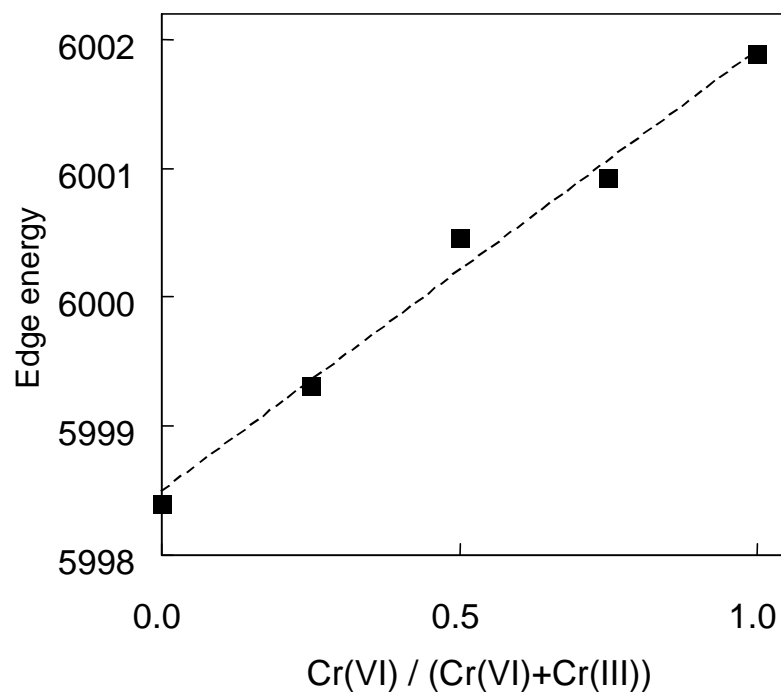


Fig. 5-3 Energy shift of energy on the Cr-K X-ray absorption edge of reference samples.

土壌及びプラスチック試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Fig. 5-4 に示す． JSAC 土壌試料では，クロムの吸収端は観察できなかった．これは，JSAC 土壌試料中のクロム濃度が 54.7 ppm と他試料と比べて低く，今回の測定条件では検出感度が足りなかったものと思われる．一方，KKS 土壌試料及びプラスチック試料ではクロムの吸収端は観察できたが，プリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を求めることは困難であった．

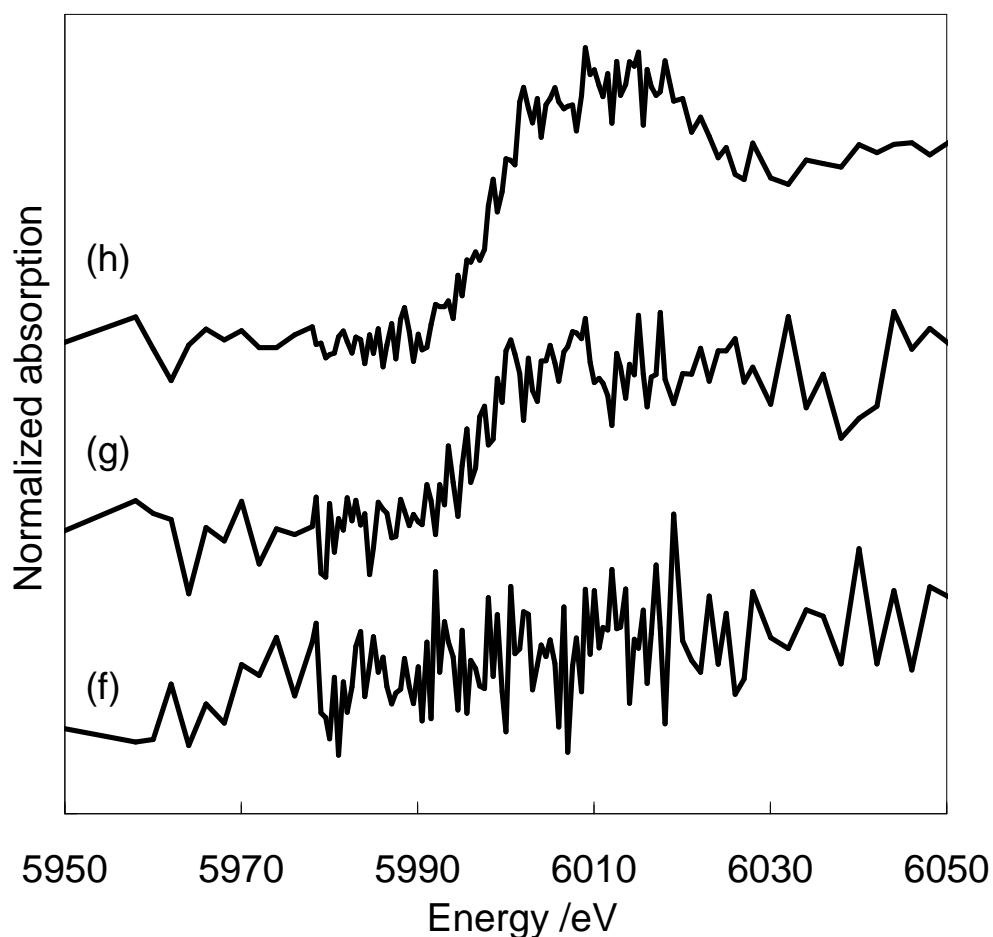


Fig. 5-4 Cr-K edge XANES spectra of environmental samples. (f) JSAC soil sample. (g) KKS soil sample. (h) plastic sample.

土壌試料及びプラスチック試料の Cr K 端 XANES スペクトルの SN 比を改善するため、スペクトルのスムージング処理を検討した。まず、今回測定した Cr K 端 XANES スペクトルの中で最も SN 比が低かった KKS 土壌試料のバックグラウンド部分 (5908 eV - 5980 eV) の計測強度の標準偏差を算出し、同程度の標準偏差を持つ正規乱数をマイクロソフト社 EXCEL を用いて作成した。この正規乱数を参照試料の Cr K 端 XANES スペクトルに加算した結果を Fig. 5-5() に示す。

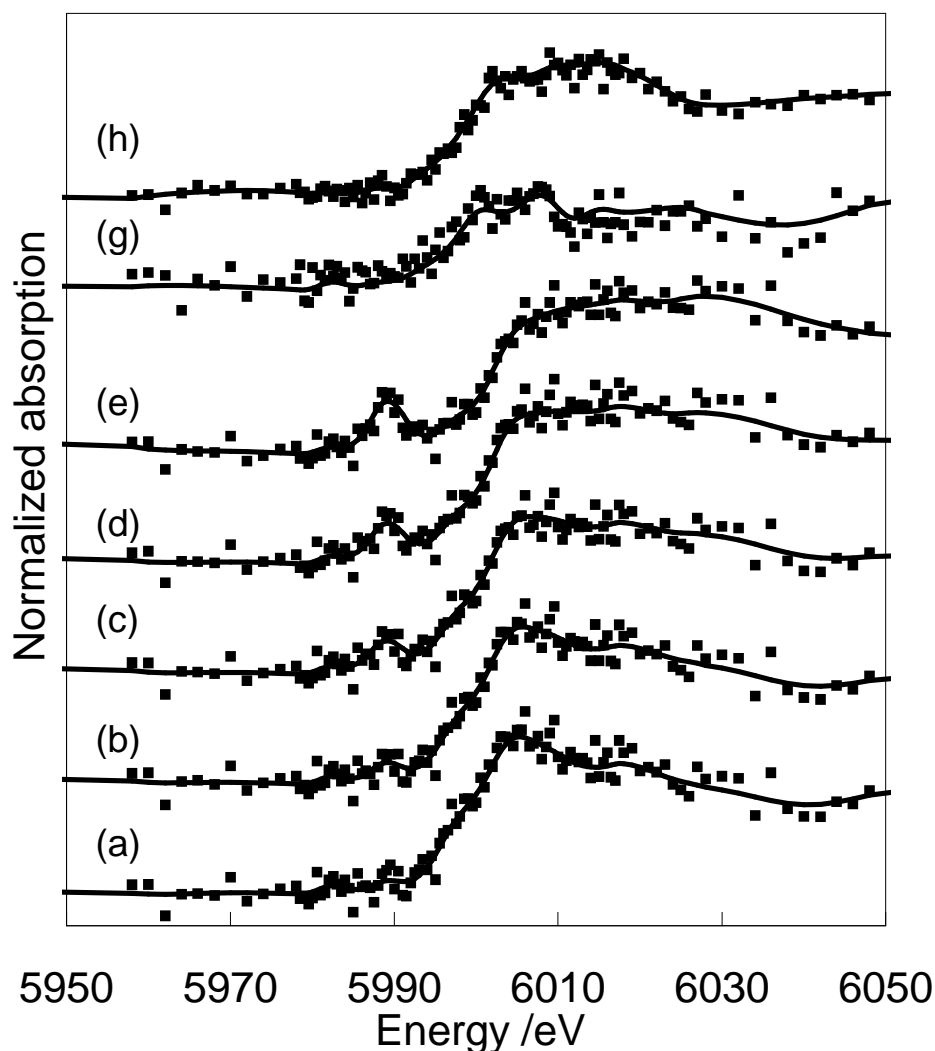


Fig. 5-5 Smoothed Cr-K edge XANES spectra. (a)-(e) reference samples added random noise. Cr(VI)/Cr(III); (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25, (e) 100/0. (g) KKS soil sample. (h) plastic sample. () ; before smoothed.

次に、これら正規乱数を加算した参照試料、KKS 土壌試料及びプラスチック試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Savitzky-Golay 法によりスムージング処理した。Savitzky-Golay 法のスムージングでは、ピークの半価全幅以内の測定点数を N とした時、スムージング処理点数を $0.7N$ 以下とし、できる限り少ない点数のスムージングを繰り返し行うことで適切なデータ処理が行えると報告されている²³⁾。今回、Cr() 参照試料の XANES スペクトルのプリエッジピークでは半価全幅以内の測定点数が 10 点であったため、処理点数を 7 点以下としてスムージング処理条件を検討した結果、3 点スムージング処理を 30 回繰り返すことにより、Fig. 5-5 (実線) に示すスペクトルが得られた。本スムージング処理により、XANES スペクトルの SN 比を改善し、かつスムージング処理によるプリエッジピーク高さの減少を 5 %未満に抑えることができた。

Table 5-3 Calculated Cr(VI)/Cr(III) ratios of smoothed KKS soil, plastic and reference samples added random noise.

| sample (prepared ratio of Cr(VI)/Cr(III)) | calculated Cr(VI)/Cr(III) ratios | |
|---|--|---|
| | calculated by the height of pre-edge peak | calculated by the energy of Cr-K absorption edge |
| (0/100) | 0.05 / 0.95 | 0.00 / 1.00 |
| (25/75) | 0.24 / 0.76 | 0.25 / 0.75 |
| (50/50) | 0.51 / 0.49 | 0.57 / 0.43 |
| (75/25) | 0.68 / 0.32 | 0.76 / 0.24 |
| (100/0) | 0.94 / 0.06 | 1.00 / 0.00 |
| KKS soil | 0.05 / 0.95 | 0.00 / 1.00 |
| plastic | 0.05 / 0.95 | 0.00 / 1.00 |

スムージング処理した各 XANES スペクトル (Fig. 5-5 実線) のプリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を求めた後、参照試料の Cr() 比率に対する XANES スペクトルのプリエッジピーク高さ (Fig. 5-2) 及び Cr K 吸収端エ

エネルギー値 (Fig. 5-3) から算出した, 各試料の $\text{Cr(III)}/\text{Cr(VI)}$ 比を Table 5-3 に示す. 正規乱数を加算後にスムージング処理した参照試料の $\text{Cr(III)}/\text{Cr(VI)}$ 比は, いずれの算出方法の場合も参照試料の仕込み組成比と近い値が得られており, SN 比の低い XANES スペクトルに対して適切なスムージング処理と $\text{Cr(III)}/\text{Cr(VI)}$ 比の評価を行うことができた. 今回の実験室系 XAFS 装置を用いたクロムの価数評価方法は, Cr(III) に汚染された土壌や Cr(VI) 化合物が添加されたプラスチック試料など, 法規制から含有 Cr(VI) の定量が求められる土壌及びプラスチック試料の評価に有用と考えられる. 一方, KKS 土壌試料及びプラスチック試料の XANES スペクトルから算出した Cr(III) 比率は, いずれも 0.05 以下となった. これは, KKS 土壌試料及びプラスチック試料中のクロムは主に Cr(VI) の形態で存在していると結論される.

5-4 結言

実験室系 XAFS 装置を用い, スリット幅及び測定ステップの最適化, 散乱 X 線吸収バナジウムフィルタ, ヘリウムパスの採用などの X 線吸収分光スペクトル測定条件の検討及び得られた X 線吸収スペクトルのスムージング処理の最適化を行うことにより, 環境試料中の微量クロム化合物を酸化数別に定量することができた. 定量標準試料には酸化数の異なるクロム粉体試料を混合して用い, 透過法で Cr-K 端 X 線吸収スペクトルを測定後, プリエッジピーク高さ及び Cr-K 吸収端エネルギー値から酸化数別定量分析の検量線を作成できた.

参考文献

- 1) W. A. Katz, H. Salem: “ *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium* ”, (1994), (VCH Publishers Inc., New York).

- 2) 平成 18 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果：平成 20 年 9 月，環境省水・大気環境局。
- 3) M. J. Marques, A. Salvador, A. E. Morales-Rubio, M. De la Guardia: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 239 (1998).
- 4) 化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化：平成 15 年度経済産業省委託事業成果，(社団法人日本化学工業協会)。
- 5) 千葉晋一，保倉明子，中井泉，水平学，赤井孝夫：X 線分析の進歩(*Adv. X-ray Chem. Anal.*), **35**, 113 (2004)。
- 6) JIS K 0102, 工業排水試験方法 (2008)。
- 7) 白崎俊浩，和久井隆行：表面技術(*J. Surface Finish. Soc. Jpn.*), **58**, 395 (2007)。
- 8) M. D. Szulczewski, P. A. Helmke, W. F. Bleam: *Environ. Sci., Technol.*, **31**, 2954 (1997)。
- 9) R. E. Shaffer, J. O. Cross, S. L. Rose-Pehrsson, W. T. Elam: *Anal. Chim. Acta.*, **442**, 295 (2001)。
- 10) 山本孝：X 線分析の進歩(*Adv. X-ray Chem. Anal.*), **38**, 45 (2007)。
- 11) T. Yamamoto: *X-ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008)。
- 12) S. Bajt, S. B. Clark, S. R. Sutton, M. L. Rivers, J. V. Smith: *Anal. Chem.*, **65**, 1800 (1993)。
- 13) 宇田川康夫，田路和幸，水嶋生智：理学電機ジャーナル(*Rigaku-Denki J.*), **20**, 3 (1989)。
- 14) T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji, K. Shinoda: *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 363 (2001)。
- 15) 篠田弘造，田口武慶，鈴木茂：東北大学多元物質科学研究所素材工学研

究彙報, **63**, 77 (2007).

- 16) K. Shinoda, H. Hatakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki: *ISIJ International*, **48**, 1404 (2008).
- 17) 合志陽一編: “化学計測学”, p. 153 (1997), (昭晃堂).
- 18) 山崎慎一, 平井昭司, 西川雅高, 高田芳矩, 鶴田暁, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 269 (2002).
- 19) 中野和彦, 中村利廣, 中井泉, 川瀬晃, 今井眞, 長谷川幹男, 石橋耀一, 稲本勇, 須藤和冬, 古崎勝, 鶴田暁, 本間寿, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 501 (2006).
- 20) 野村昌治: “X線吸収分光法”, 太田俊明編, p. 100 (2002), (アイピーシー).
- 21) T. Taguchi, T. Ozawa, H. Yashiro: *Phy. Scr.*, **T115** 205 (2005).
- 22) A. Savitzky, M. J. E. Goley: *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- 23) A. Proctor, P. M. A. Sherwood: *Anal. Chem.*, **52**, 2315 (1980).

第 6 章 薄膜金属複合化合物の酸化状態定量分析

6-1 緒言

亜鉛めっきされたネジなどの鋼材や鋼板の安価で優れた防錆処理として広く利用されているクロメート処理¹⁻³⁾は、その皮膜中に含まれる 6 価クロム (Cr(VI)) が環境影響の視点から近年特に問題視されており、クロメート皮膜中 Cr(VI) の定性及び定量評価が重要な分析課題の一つとなっている。クロメート処理により材料表面に形成される有色クロメート皮膜は、一般に $[x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ の組成式で表される厚み 0.1 ~ 1 μm の化成処理皮膜であり、皮膜中には 30 重量%程度の 3 価クロム (Cr(III)) と約 10 重量%の 6 価クロム (Cr(VI)) が含まれている^{4,5)}。この Cr(VI) は微量でも高い毒性を持っている⁶⁾ため、含有 Cr(VI) の検出及び定量的な把握が求められている。特に自動車や電子電気機器部材では、EU の ELV 指令や RoHS 指令などの法規制により Cr(VI) の含有量規制が行われているため、容易かつ迅速な Cr(VI) の定量的評価が求められている。一方、Cr(VI) を含むクロメート皮膜から Cr(VI) を含まない Cr(III) 化成処理皮膜への代替が進められている^{5,7,8)}が、Cr(VI) を含むクロメート皮膜の有する高い耐食性及び自己修復性を完全に補完できる Cr(III) 化成処理皮膜は未だ開発されておらず、Cr(VI) を含むクロメート皮膜は産業上重要な表面処理方法の一つとして利用され続けている。そのため、自動車や電子電気機器の部材受け入れ時の検査や廃棄物の処理工程において、簡便に Cr(VI) を含むクロメート皮膜を検出及び皮膜中 Cr(VI) を定量できる評価方法が求められている。

クロメート皮膜中の Cr(VI) の検出及び定量分析手法として、試料から溶媒抽出した Cr(VI) をジフェニルカルバジド吸光光度 (DPC) 法により分析する方法が広く利用されている^{9,10)}。しかし、この分析方法では煩雑な試料前処理操作を必

要とすることに加え，試料を破壊すること，試料中 Cr()の抽出効率や共存イオンによる干渉など定量精度の問題も存在している^{11,12)}。

分解・抽出等の前処理操作を必要としないクロメート皮膜中 Cr()の検出及び定量方法としては，X 線光電子分光分析 (XPS) 法¹³⁻¹⁵⁾及び電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)¹⁶⁾が提案されている。クロメート皮膜の Cr2p_{3/2}XPS スペクトルでは CrO₃に起因する 578.9 eV 付近のピークの有無により，EPMA では Cr L 線のピーク位置及び形状¹⁷⁻¹⁹⁾により Cr()の定性が可能である。また，パターンフィッティング法により Cr()/Cr()比を算出できる。しかし XPS 法及び EPMA では真空雰囲気が必要とし，定量分析を行うための Cr()参照試料の作製が困難である。

前処理を必要とせず，クロメート皮膜全体をそのまま大気下で測定して含有 Cr()を検出及び定量可能な分析方法として，放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析が報告されている²⁰⁻²⁴⁾。Cr K 端 X 線吸収端近傍のいわゆる XANES スペクトルには，クロムの酸化数変化に伴う吸収端位置のシフトに加え，p-d 混成軌道を有する tetragonal 構造の四配位化合物を形成する Cr()の強いプリエッジピーク^{25,26)}が観察されるため，容易に Cr()の価数別定性及び定量分析を行うことができる²⁷⁻²⁹⁾。また，大気下で測定できるため，CrO₃, K₂CrO₇ などの粉体試薬を定量標準に用いることができる。しかし放射光を用いた方法では分析可能な実験場所やビームタイムが限られているため，より簡便に Cr()を分析する方法が求められている。

一方，放射光を用いない実験室系 XAFS による分析も従前より研究されてきた³⁰⁾。特に近年，X 線源に X 線管球を備え，かつ試料を固定したまま X 線源が移動して XAFS 測定を行う，コンパクトで比較的取り扱い容易な実験室系 XAFS 装置が市販されており³¹⁾，この実験室系 XAFS 装置を用いてスラグ^{32,33)}，土壌及びブ

ラスチック³⁴⁾中のCr()を定量した研究例が既に報告されている。

本研究では，実験室にて前処理操作を必要とせずにクロメート皮膜中のCr()の定性及び定量評価方法として，実験室系 XAFS 装置の利用を検討し，クロメート皮膜中のCr()の定性及び全量クロムに対するCr()比率の定量を試みた。また，XPS 法及び DPC 法によるクロメート皮膜中のCr()比率の定量も行い，実験室系 XAFS 法による定量結果との比較を行った。

6-2 実験方法

6-2-1 供試材

6 価クロメート試料は，直径 20 mm，厚み 3 mm の円盤形鋼材上に塩化浴を用いて亜鉛めっき層を 8 μm 形成した後，亜鉛めっき用有色クロメート剤 Z-2409（日本表面化学）に浸漬して厚み 0.3 μm のクロメート皮膜を形成し，333 K で 30 分乾燥して作製した。

参照試料として， Cr_2O_3 粉末（一級，和光純薬工業・Cr()）及び CrO_3 粉末（>98% pure，和光純薬工業・Cr()）を，Cr()/Cr()比が 0/100，25/75，50/50，75/25，100/0 となるよう各々秤量し，窒化ホウ素粉末（特級，和光純薬工業）を加えて混合した後，プレスして錠剤にしたものを作製して用いた。窒化ホウ素粉末の添加量は，Victoreen の式 $\mu = C^{-3} \cdot D^{-4}$ から求めた質量吸収係数を μ (cm^2/g)，試料厚を $t(\text{cm})$ とするとき，Cr K 吸収端直後の μt が 2 以下，Cr K 吸収端直前の μt と直後の μt との差，すなわちエッジジャンプが 1 程度となるように調整した。

6-2-2 X 線吸収分光分析

Cr K 端 X 線吸収スペクトルは，リガク製 X 線吸収分光分析装置 R-XAS LOOPER³¹⁾

を用い、室温下、クロメート試料は蛍光法^{35,36)}で測定した。参照試料は、蛍光法で測定した場合に生じうる自己吸収による X 線吸収スペクトルの形状変化³⁶⁾を避けるため、透過法で測定した。X 線源にはタングステン管球を用い、Cr K 吸収端近傍での X 線吸収スペクトル上のバックグラウンドが低くかつ信号強度が高くなる条件を検討し、管電圧及び電流値は 11 kV, 40 mA とした。なお管電圧を 12 kV 以上に設定すると、タングステンの L 線によるバックグラウンドが増大するため、管電圧は 11 kV 以下とする必要があった。モノクロメータにはヨハンソン型湾曲 Ge(220)結晶、入射 X 線計測用 I_0 及び蛍光・透過 X 線計測用 I 検出器としてそれぞれネオンガス封入プロポーショナルカウンタ及びシンチレーションカウンタを用い、分光結晶と I_0 検出器の間にはヘリウムパスを設けた。蛍光法の測定では、散乱 X 線による影響を低減させるため、バナジウム箔(7 μ m 厚)を I 検出器の前に設置した³⁴⁾。スリットは、Cr()/Cr()比が 100/0 の参照試料の Cr K 端 X 線吸収スペクトル上に観察されたプリエッジピークの半値幅に影響を与えない範囲内でできる限り広く設定することとし、発散スリットを 4 mm、受光スリットを 0.5 mm に設定した。Cr K 端 XAFS 測定のエネルギー範囲及び測定ステップは Table 6-1 のとおり設定した。今回、蛍光法で測定したクロメート試料は深夜無人運転による測定を行ったため、1 ステップあたりの積算時間を 400 秒とし、XAFS 測定に約 12 時間をかけた。参照試料では、1 ステップあたりの積算時間を 10 秒とし、XAFS 測定に要した時間は 1 測定あたり約 10 分であった。各試料の Cr K 端 X 線吸収スペクトルの XANES 解析は、REX2000 ver.2.3.3 プログラム³⁷⁾を用いて行った。XANES スペクトルは、得られた Cr K 端 X 線吸収スペクトルから Victoreen の式を用いてバックグラウンドを除去した後、5950eV から 6009eV 間のスペクトル強度の最小値及び最大値から求めたエッジジャンプで割って規格化した。規格化した Cr K 端 XANES スペクトル上のプリ

エッジピークの極大点であった 5989eV での計測強度をプリエッジピーク高さとした。また、規格化した Cr K 端 XANES スペクトルを微分し、Cr K 吸収端近傍の微分スペクトルを 2 次曲線で近似したときの極大値をとるエネルギー値を Cr K 吸収端エネルギー値とした。

Table 6-1 Energy range and steps of the recorded XAFS spectra.

| energy range (eV) | energy for 1 step (eV) |
|-------------------|------------------------|
| 5848 – 5958 | 10.0 |
| 5958 – 5978 | 2.0 |
| 5978 – 6018 | 0.5 |
| 6018 – 6028 | 2.0 |

6-2-3 Cr2p_{3/2}X 線光電子分光分析

Cr2p_{3/2}XPS スペクトルは、アルバックファイ製 ESCA5800 を用いて測定した。励起 X 線は Mg K 線、X 線出力は 400 W、分析領域は 0.8 mm、パスエネルギーは 11.75 eV とし、565 eV から 595 eV まで 0.1 eV ステップ、1 ステップあたり 0.05 秒を 240 回積算して測定を行った。XPS 測定に要した時間は約 60 分であった。XPS スペクトルの解析は、MultiPak ver.6.0 プログラムを用いて行った。ピークフィッティングは、Gauss-Lorentz 関数による Cr₂O₃ に相当する 576.0 eV 及び CrO₃ に相当する 578.9 eV の 2 つのピークを用い、コンピュータによる自動フィッティング後、更にピークの半値幅、強度及び位置を変えながら、測定した Cr2p_{3/2}XPS スペクトルとフィッティングカーブの形状が近くなるように行った。

6-2-4 ジフェニルカルバジド吸光光度測定

DPC 法によるクロメート試料中の Cr()量の定量は、JIS⁹⁾に準じて行った。

クロメート皮膜中 Cr()の抽出は，ガラスビーカー内にクロメート試料及び純水 20 ml を入れ，攪拌せずに 5 分間沸騰させて行った．分光光度測定は，日立製 228 spectrophotometer を用い，540 nm の吸光度を測定した．溶出作業後のクロメート試料を硝酸浸漬してクロメート皮膜を溶解後，溶液中に含まれるクロム量を ICP 発光分光分析 (ICP-AES) 法により定量し，これをクロメート試料中の Cr()量として，Cr()/Cr()比を算出した．ICP 発光分光分析装置は，エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SPS3100HVUV を用いた．

6-3 結果と考察

6-3-1 Cr K 端 X 線吸収分光分析

実験室系 XAFS 装置を用いた参照試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Fig. 6-1(a)-(e)に示す．CrO₃ を含む試料では 5989 eV 付近に明確なプリエッジピークが観察された．なお，このプリエッジピークは，1s-3d の電気四重極遷移に帰属するとしばしば誤認されるが，1s から p-d 混成軌道の p 成分への電気双極子遷移に帰属すべきものである^{25,26)}．Fig. 6-2 に，各参照試料の XANES スペクトルのプリエッジピーク高さを示す．Cr()比率が増すにつれ，プリエッジピークが高くなることを確認できた．また，Fig. 6-3 に，各参照試料の Cr K 吸収端エネルギー値を示す．Cr()比率の増加に伴い Cr K 吸収端位置が高エネルギー側にシフトすることを確認できた．

蛍光法で測定したクロメート試料の Cr K 端 XANES スペクトルを Fig. 6-1(f)に示す．参照試料の場合と同様 5989 eV 付近にプリエッジピークが観察された．このクロメート試料の Cr K 端 XANES スペクトルを，Cr()/Cr()比が 0/100 及び 100/0 の参照試料の Cr K 端 XANES スペクトルでピーク分離した結果を Fig. 6-4 に示す．このピーク分離結果から得られた Cr()/Cr()比は 0.36/0.64 で

あった．また，クロメート試料の Cr K 端 XANES スペクトルのプリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を求めた後，参照試料の Cr() 比率に対する XANES スペクトルのプリエッジピーク高さ (Fig. 6-2) 及び Cr K 吸収端エネルギー値 (Fig.6-3) から算出した，各試料の Cr()/Cr() 比は各々，0.31/0.69 及び 0.30/0.70 であった．

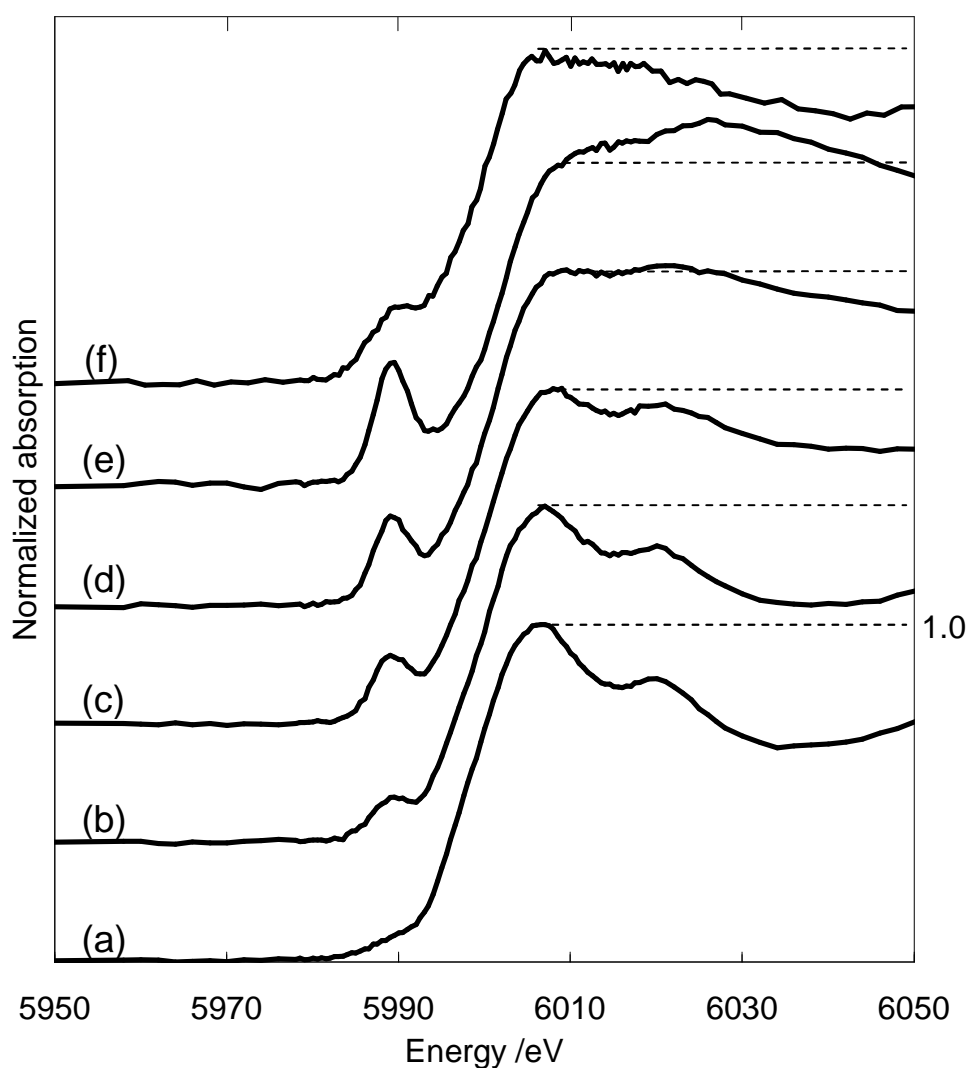


Fig. 6-1 Cr-K edge XANES spectra of reference samples and a chromate conversion coating sample. (a)-(e): Reference samples with various Cr(VI)/Cr(III) ratios. Cr(VI)/Cr(III); (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25 and (e) 100/0. (f): Chromate conversion coating sample.

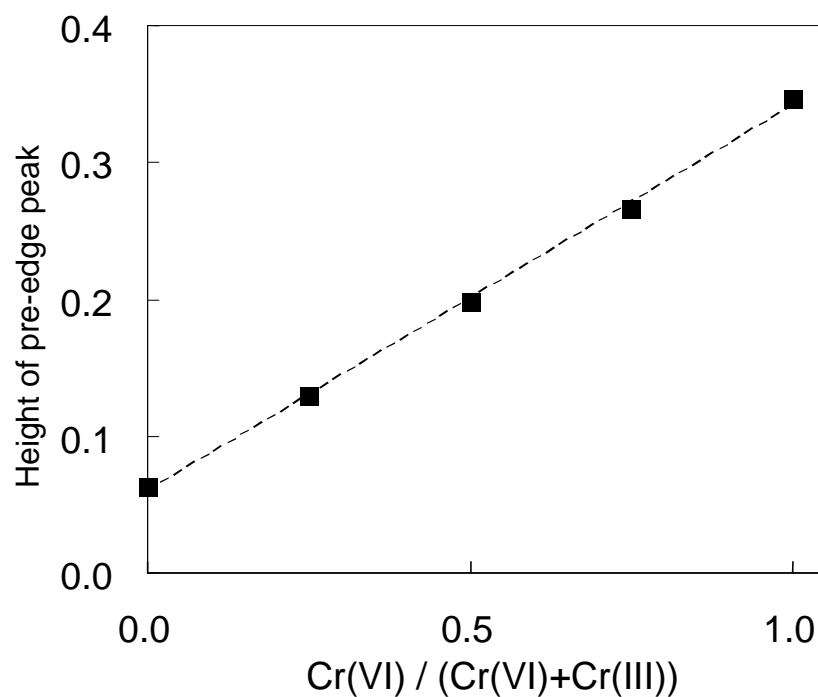


Fig. 6-2 Height of pre-edge peaks on the XAFS spectra of reference samples.

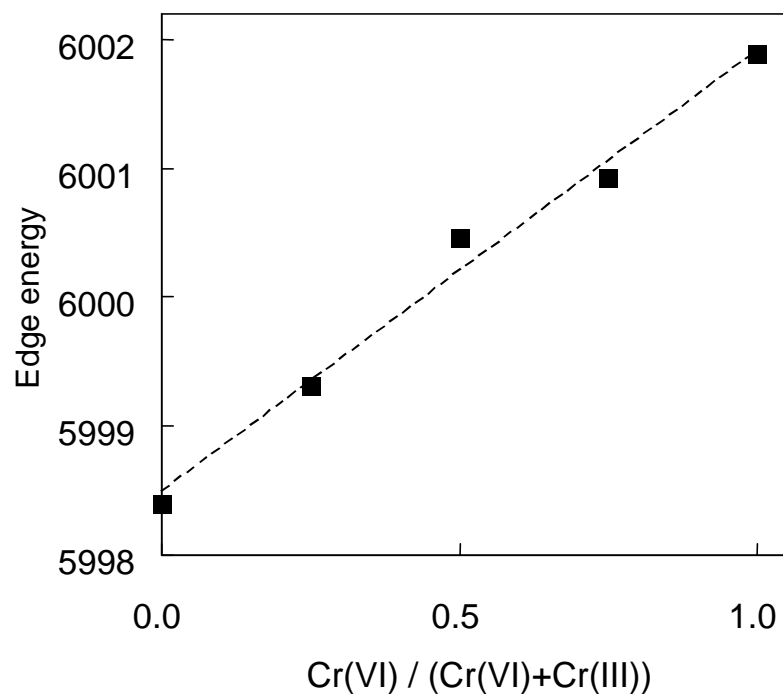


Fig. 6-3 Energy shift of energy on the Cr-K X-ray absorption edge of reference samples.

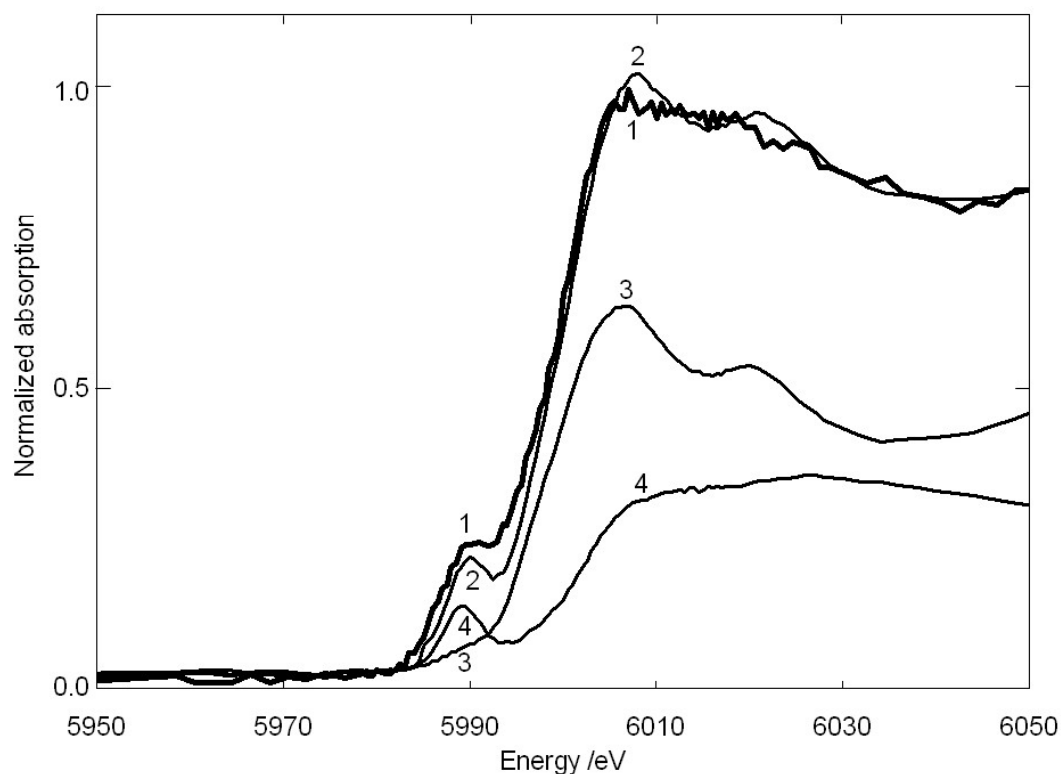


Fig. 6-4 Fitting analysis of Cr-K edge XANES spectrum of a chromate conversion coating sample. 1, XANES spectrum of a chromate conversion coating sample. 2, calculated fitting curve. 3, Cr_2O_3 curve. 4, CrO_3 curve.

なお、今回、クロメート皮膜厚みが約 $0.3 \mu\text{m}$ のクロメート試料を用い、XAFS 測定は深夜無人運転により約 12 時間かけて行ったため、得られた Cr K 端 XANES スペクトルのスムージング処理を行うことなく、プリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を求めることができた。有色クロメート皮膜の一般的な厚みは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であるため、クロメート皮膜厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 程度と薄い場合、あるいは XAFS 測定時間を短くする場合には、SN 比の向上を目的としたスムージング処理³⁴⁾をすれば十分と思われる。

クロメート皮膜中のクロムは、腐食環境下における 6 価クロムから 3 価クロ

ムへの還元反応において一時的に 4 価あるいは 5 価のクロムが生成しうるものの、安定的には 3 価及び 6 価のクロムの混合皮膜として存在している²²⁾ため、JIS 規格等^{9,10)}において、クロメート皮膜中のクロムは 3 価及び 6 価クロムについてのみ評価が行われている。今回の評価においても、クロメート皮膜の工業分析を目的としており、クロメート皮膜中に含まれる 3 価及び 6 価クロムについて比率を求めることとした。

6-3-2 Cr2p_{3/2}X 線光電子分光分析及びジフェニルカルバジド吸光光度測定

クロメート試料の Cr2p_{3/2}XPS スペクトル及びピークフィッティング結果を Fig. 6-5 に示す。Cr₂O₃に起因する 576.0 eV 付近のピークに加え、CrO₃に起因する 578.9 eV 付近のピークが観察された。ピークフィッティング結果から得られた Cr()/Cr()比は 0.28/0.72 であった。

DPC 法により得られたクロメート試料中の Cr()含有量は 12.5 µg であった。また、ICP-AES 法から得られたクロメート試料中の Cr()量は 112 µg であり、これら結果から求めた Cr()/Cr()比は 0.11/0.89 であった。

Table 6-2 Estimated Cr(VI)/Cr(III) ratios of chromate conversion coating sample by XANES, XPS and DPC^a absorption spectrometry.

| method of calculation | measured Cr(VI)/Cr(III) ratios |
|--|--------------------------------|
| XANES | |
| peak fitting | 0.36 / 0.64 |
| height of pre-edge peak | 0.31 / 0.69 |
| Cr-K edge energy | 0.30 / 0.70 |
| XPS spectrum | 0.28 / 0.72 |
| DPC ^a absorption spectrometry | 0.11 / 0.89 |

^a 1,5-diphenyl-carbazide

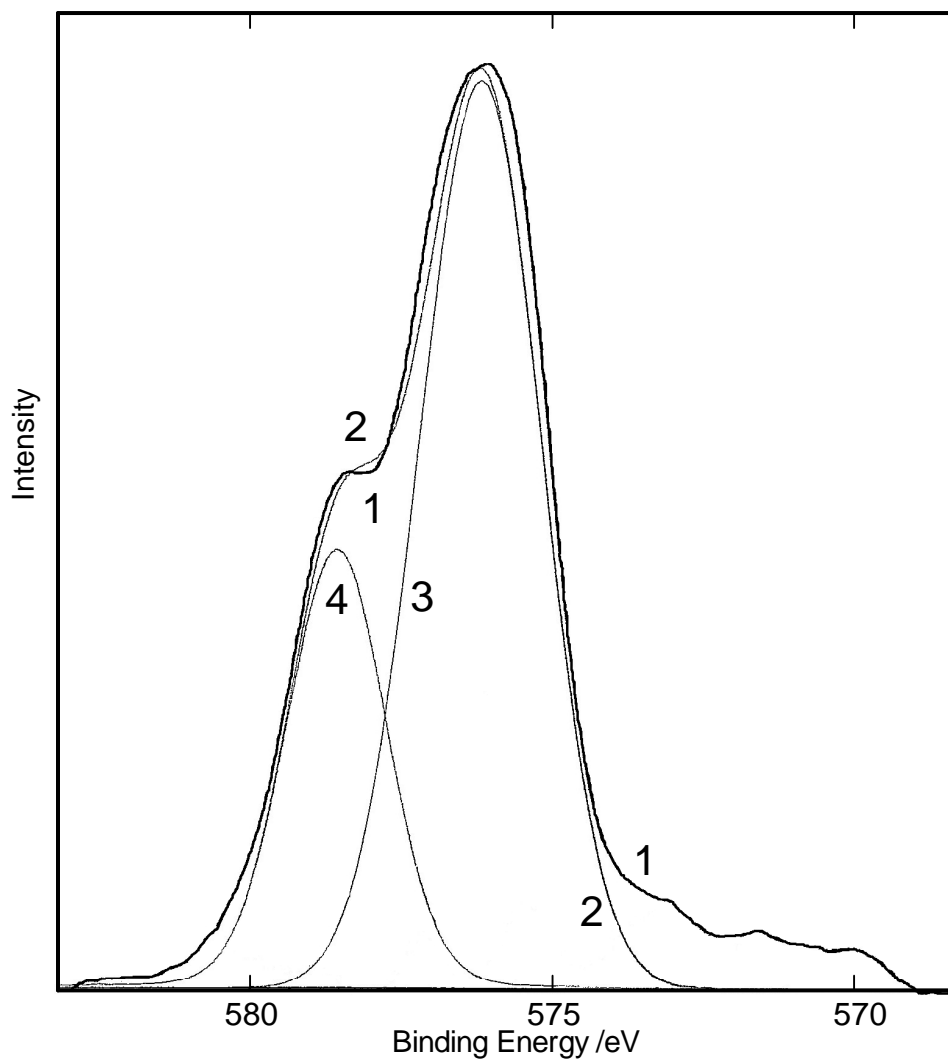


Fig. 6-5 Fitting analysis of Cr $2p_{3/2}$ XPS spectrum of a chromate conversion coating sample. 1, Cr $2p_{3/2}$ spectrum of a chromate conversion coating sample. 2, calculated fitting curve. 3, Cr_2O_3 curve. 4, CrO_3 curve.

6-3-3 分析・測定結果の比較及び検討

Table 6-2 に ,Cr K 端 XANES スペクトルのピークフィッティング , プリエッ

ジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値，Cr2p_{3/2}XPS スペクトルのピークフィッティング及び DPC 法から求めた Cr()/Cr()比を示す．まず，DPC 法から求めた Cr()/Cr()比は，他の方法と比べて低い値であったことがわかる．一般的な有色クロメート皮膜中の単位表面積当たりの総クロム量及び Cr()量は各々，約 16 µg/cm² 及び 4 µg/cm² と報告されている⁵⁾．一方，今回の DPC 法から得られた単位表面積当たりの総クロム量及び Cr()量は各々，15.3 µg/cm² 及び 1.5 µg/cm² であった．今回の DPC 法では，単位表面積当たりの総クロム量は既報と近い値となったが，Cr()量は既報の半分以上と低い値であった．今回，JIS の条件に合わせて Cr()の抽出時間を 5 分としたが，30 分以上の抽出が必要と結論づけた既報¹²⁾と同様に，抽出時間 5 分ではクロメート皮膜中の Cr()の抽出が不十分な場合があることが示唆される．なお，今回の DPC 法ではクロメート皮膜中の Cr()全量を分析することを目的としたのに対し，JIS でのクロメート皮膜中 Cr()の評価は皮膜品質の管理を目的とするため，同一条件化で評価できればよく，必ずしも皮膜中 Cr()の全量を溶出させる必要はない点に，分析目的の違いがある．

実験室系 XAFS 装置を用いて測定した Cr K 端 XANES スペクトルから求めたクロメート皮膜中クロムの Cr()/Cr()比は，パターンフィッティング法，プリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を用いた方法のいずれも，Cr2p_{3/2}XPS スペクトルのピークフィッティングから求めた Cr()/Cr()比との差は 0.02～0.08 であり，後述するパターンフィッティング法による誤差及び両分析方法の深さ方向の分析領域の違いを考慮すれば，近い値が得られたと考えられる．まず，パターンフィッティング法により求めた比率は，比較的ピーク分離の容易なシスチン及び無水硫酸ナトリウムの混合物中の場合でも ±1.2 %の誤差が観察された³⁸⁾ように，数%程度の誤差を内在している．また，XPS 法から

求めた $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比に対して、実験室系 XAFS 装置を用いて求めた $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の方が系統的に高い値となったことは、XAFS 法と XPS 法による厚さ方向の分析領域が異なることも一因と考えられる。実験室系 XAFS 装置を用いた場合、40 重量%のクロムを含むクロメート皮膜の線吸収係数から算出した X 線の脱出深さは約 4 μm であることから、今回の 0.3 μm 厚のクロメート皮膜全体を評価対象としている。一方、XPS 法では電子の脱出深さから、クロメート皮膜表面数 nm の評価に限られる。ここで、大気中ではクロメート皮膜の表面の $\text{Cr}(0)$ の一部が還元されて比較的安定な $\text{Cr}(III)$ へ変わるため、クロメート皮膜表面の $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比はクロメート皮膜内部よりも低くなっていることが報告されている^{22,23)}。そのため、皮膜表面数 nm のみを分析する XPS 法と比べ、皮膜全体を分析する実験室系 XAFS 法から求めた $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の方が系統的に高くなったと考えられる。

実験室系 XAFS 法では、パターンフィッティング法による $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の算出に加え、粉体試薬から作製した参照試料の Cr K 端 XANES スペクトル上のブリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値から作成した $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の検量線を用いて、クロメート皮膜中の $\text{Cr}(0)$ と $\text{Cr}(+)$ の比を求めることができた。クロメート試料の Cr K 端 XANES スペクトルのバックグラウンド部分(5848 ~ 5978 eV)の計測強度の標準偏差を算出した後、ブリエッジピーク高さから作成した $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の検量線 (Fig. 6-2) を用いて求めた、3 による $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の変動は 0.007 であった。また、ブリエッジピーク高さ及び Cr K 吸収端エネルギー値を用いた検量線の相関係数は各々、1.00 及び 0.99 であった。3 による $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比の変動及び検量線の相関係数から、今回の Cr K 端 XANES スペクトルから求めた $\text{Cr}(+)/\text{Cr}(0)$ 比は、約 1 %の精度を有すると考えられる。ただし、この測定精度は、試料のクロメート皮膜厚み、XAFS 測定ス

テップや計測時間等の測定条件及びスムージング処理の有無などによって変わる点に留意が必要である．例えば，今回，Cr K 吸収端近傍を 0.5 eV ステップで測定した際のプリエッジピーク高さから求めた検量線の相関係数は 1.00 であったが，2.0 eV ステップで測定した場合の相関係数は 0.99 となり，測定精度は低下する．測定精度の検証においては，製品検査やスクリーニングなどの分析目的に沿った XAFS 測定条件を定めた上で評価を行う必要がある．

6-4 結言

市販の実験室系 XAFS 装置を用い，亜鉛めっき上のクロメート被膜のクロム K 端 X 線吸収スペクトルを測定した．このクロム K 端 X 線吸収スペクトルを規格化してプリエッジピーク高さ及びクロム K 吸収端エネルギー値を求め，3 価及び 6 価クロムの粉体試薬から作成した検量線を用いて，クロメート皮膜中クロムの Cr()/Cr()比を求めることができた．実験室系 XAFS 装置を用いて求めたクロメート皮膜の Cr()/Cr()比は，XPS 法でのパターンフィッティングにより求めた Cr()/Cr()比と近い値であった．

参考文献

- 1) A.A.B.Harvey, M.Sc., M.Inst.W., F.R.I.C.: Paint Finishing In Industry, Robert Publications, Middlesex, (1958), 60.
- 2) H.Silman, G.Isserlis, A.F.Averill: Protective and Decorative Coatings for Metals, Finishing Publications, Middlesex, (1978), 248.
- 3) F.W.Eppensteiher, M.R.Jenkins: *Metal Finishing*, **105**(2007), 413.
- 4) めっき技術便覧編集委員会編：めっき技術便覧，日刊工業新聞社，東京，(1985), 242.

- 5) T.Aoe: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**(1998), 221.
- 6) W.A.Katz, H.Salem: The Biological and Environmental Chemistry of Chromium, VCH Publishers, New York, (1994), 4.
- 7) T.Hasegawa: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**(2002), 376.
- 8) 山室正明: 環境対応型表面処理技術, テクノシステム, 東京, (2005), 233.
- 9) JIS H 8625, 電気亜鉛めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜, (1993).
- 10) US EPA Method 3060A and 7196A.
- 11) L.Xia, E.Akiyama, G.Frankel, R.McCreery: *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2000), 2556.
- 12) T.Shirasaki, T. Wakui: *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **58**(2007), 395.
- 13) A.E.Hughes, R.J.Taylor, B.R.W.Hinton: *Surf. Interface Anal.*, **25**(1997), 223.
- 14) D.Chidambaram, G.P.Halada, C.R.Clayton: *Appl. Surf. Sci.*, **181**(2001), 283.
- 15) Y.Iijima, K.Okabe, T.Ohama, H.Takahashi: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **39**(2008), 137.
- 16) H.Hayashi, Y.Segami, S.Koizumi: *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **44**(1993), 697.
- 17) T.Okumura: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **18**(1987), 193.
- 18) S.Hashimoto, Y.Fujiwara, Y.Tsuchiya, T.Nishimura: *X-ray Spectrom.* **30**(2001), 116.
- 19) J.Kawai: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **32**(2001), 1.
- 20) J.K.Hawkins, H.S.Isaacs, S.M.Heald, J.Tranquada, G.E.Thompson,

- G.C.Wood: *Corrosion Sci.*, **27**(1987), 391.
- 21) M.W.Kendig, A.J.Davenport, H.S.Isaacs: *Corrosion Sci.*, **34**(1993), 41.
- 22) F.W.Lytel, R.B.Greigor, G.L.Bibbins, K.Y.Blohowiak, R.E.Smith, G.D.Tuss: *Corrosion Sci.*, **37**(1995), 349.
- 23) K.Nomura, N.Awaji: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), L304.
- 24) N.Awaji: Bull. Iron Steel Inst. Jpn., **12**(2007), 131.
- 25) T.Yamamoto: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **38**(2007), 45.
- 26) T.Yamamoto: *X-ray Spectrom.* **37**(2008), 572.
- 27) S.Bajt, S.B.Clark, S.R.Sutton, M.L.Rivers, J.V.Smith: *Anal. Chem.*, **65**(1993), 1800.
- 28) F.E.Huggins, M.Najih, G.P.Huffman: *Fuel*, **78**(1999), 233.
- 29) 早川慎二郎: 続入門鉄鋼分析技術, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (2007), 199.
- 30) Y.Udagawa, K.Tohji, T.Mizushima: *Rigaku-Denki J.*, **20**(1989), 3.
- 31) T.Taguchi, J.Harada, A.Kiku, K.Tohji, K.Shinoda: *J. Synchrotron Rad.*, **8**(2001), 363.
- 32) 篠田弘造, 田口武慶, 鈴木茂: 東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, **63**(2007), 77.
- 33) K.Shinoda, H.Hatakeda, N.Maruoka, H.Shibata, S.Kitamura, S.Suzuki: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1404.
- 34) H.Miyauchi, S.Nakanishi, T.Yamamoto, J.Kawai: *Bunseki Kagaku*, **58**(2008), 321.
- 35) J.Kawai: Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed.by R.A.Meyers, Wiley, Chichester, (2000), 13288.

- 36) 野村昌治: X線吸収分光法, 太田俊明編, アイピーシー, 東京, (2002), 100.
- 37) T.Taguchi, T.Ozawa, H.Yashiro: *Phy. Scr.*, **T115**(2005), 205.
- 38) Q.Wenqi, J.Kawai, S.Fukushima, A.Iida, K.Furuya, Y.Gohshi: *Bunseki Kagaku*, **36**(1987), 301.

第 7 章 結晶・非結晶複合化合物の化学状態定量分析

7-1 緒言

産業，農業及び日常生活の活動など様々な人間活動を通じて，大量のリンが自然環境へ放出されている¹⁾．このリンは通常，水中ではリン酸イオンとして存在している．リン酸は特に生物学及び化学的なプロセスを有する多くの産業にとって重要な物質である．しかし，過度のリン酸の存在は，しばしば水の富栄養化や水質の劣化を引き起こす．海水や湖水の富栄養化によって引き起こされる赤潮は，深刻な環境問題の一つである．吸着剤によるリン酸の吸着は，その作業の容易さから，汚染された水からリン酸を取り除く実用的な方法の一つである²⁾．

リン酸吸着材料については，鉄の酸化物又は水酸化物³⁻⁶⁾，アルミニウム水酸化物^{3,7,8)}，アルミニウムケイ酸塩⁷⁻⁹⁾，カルシウムケイ酸塩¹⁰⁾，マクロポーラス TiO_2 ¹¹⁾，鉄鋼スラグ¹²⁾，スラッジ廃棄物¹³⁾，飛灰¹⁴⁻¹⁶⁾，土壌^{17,18)}，金属担持したオレンジ廃棄物¹⁹⁾，ココナッツの芯の組織²⁰⁾，層状水酸化物(LDH)²¹⁻²³⁾ など，数多くの材料が既に報告されている．これらリン酸吸着剤の一つが，二元系層状水酸化物 MgAl-LDH である．この MgAl-LDH は，高いリン酸吸着能力を有しており，この能力は正にチャージした Mg-Al のブルーサイト類似の八面体構造の層と，層間の空間に存在する Cl^- や CO_3^{2-} などの交換可能なアニオンの存在により生じている^{24,25)}．これら吸着剤は，リン酸水溶液中ではよく機能するが，海水のように多量の他のアニオンが存在する水溶液中では，適切にリン酸を吸着できない．例えば，二元系層状水酸化物 MgAl-LDH によるリン酸の吸収は，リン酸水溶液中からは 10mg-P/g だが，海水中からは 1mg-P/g 未満と大幅に低下する²⁶⁾．

海水中からリン酸を吸収可能な吸着剤に求められる吸着特性は、汚水やリン酸水溶液からのリン酸吸着剤とは全く異なっている。海水には多量の塩酸、硫酸及び二酸化炭素イオンが含まれている。海水からのリン酸吸着剤には、多種のアニオンが存在する中から、リン酸を選択的に吸着する機能が求められる。海水からのリン酸吸着能を示す材料として、針鉄鋼²⁷⁾、アルミニウム水酸化物⁸⁾、マンガン二酸化物^{28,29)}、カルサイト及びアラゴナイト³⁰⁻³²⁾、焼却灰³³⁾、焼成した MgMn-LDH^{34,35)} など、いくつかの材料が報告されている。しかし、これら材料のほとんどは、数 mg-P/g 以下の低いリン酸吸着能力しか有していない。海水中から 10 mg-P/g 以上のリン酸吸着能力を示すことが報告されている材料は、鉄の水酸化物^{36,37)} とアモルファス ZrO_2 ³⁸⁾ のみである。

近年、Chitrakar らは、ジルコニウム(Zr)含有層状水酸化物 Zr-MgAl-LDH を新規に作製した。この Zr-MgAl-LDH は高い結晶性の LDH 構造を持ち、従来の吸着剤と比べて、海水から高いリン酸吸着能力を示した²⁶⁾。この新規 Zr-MgAl-LDH は、新たな共沈法と水熱処理を用いて作製された。新規 Zr-MgAl-LDH の優れたリン酸吸着能力は、LDH 層内へのジルコニウムイオンの導入により説明された。LDH 層内へジルコニウムイオンのような四価のカチオンを導入することは、Velu ら^{39,40)}、Tichit ら²²⁾、Das ら⁴¹⁾によっても報告されている。一方、Intissar らは、Velu らの方法^{39,40)}に従って共沈法で作製した結晶性の低い Zr-MgAl-LDH について、X 線吸収分光分析を試みた⁴²⁾。そして、Intissar らは、結晶性の低い Zr-MgAl-LDH の場合 LDH 層内へジルコニウムイオンは導入されないと結論づけ、アモルファス ZrO_2 類似の酸化物が形成されていると推測した。この Intissar らの報告は、結晶性の低い Zr-MgAl-LDH の構造に関して重要な、ジルコニウム原子の局所構造の情報を与えた。しかし、Intissar らの報告は、結晶性が比較的高い新規 Zr-MgAl-LDH に適合するか不明であり、新規 Zr-MgAl-LDH の特徴的

なリン酸吸着能力のメカニズムを説明するものではない点に課題がある．また，水熱処理による LDH の結晶性向上に従って，LDH 層内にジルコニウムイオンが取り込まれる可能性について否定はできない．更に，Zr-MgAl-LDH の調製方法の違いによってリン酸吸着能力は大きく変化する²⁶⁾ことから，Zr-MgAl-LDH の調製方法が異なると，ジルコニウム原子の局所構造もまた，大きく変化する可能性もある．

今回の研究では，新規 Zr-MgAl-LDH 材料の構造と，調製時の水熱処理の影響について，窒素ガス吸着実験及び粉末 X 線回折測定により詳細に分析した．また，新規 Zr-MgAl-LDH 材料中のジルコニウム原子の局所構造について，X 線吸収分光分析により調査した．そして，新規 Zr-MgAl-LDH 材料の優れたリン酸吸着特性のメカニズムについて，その構造の視点から検討を行った．

7-2 実験方法

7-2-1 試供材

Zr-MgAl-LDH と二元系の MgAl-LDH 試料は，共沈法²⁶⁾により作製した．1 M (mol/dm^3) NaOH と 1 M Na_2CO_3 を 3:1 の容積比で混合した水溶液を，200 cm^3 のイオン交換水中に滴下した．同時に，Zr-MgAl-LDH の場合は 1 M MgCl_2 (30 cm^3) と 1 M AlCl_3 (5 cm^3) と 0.5 M ZrOCl_2 (10 cm^3)，MgAl-LDH の場合は 1 M MgCl_2 (30 cm^3) と 1 M AlCl_3 (10 cm^3) とを混合した水溶液も滴下し，攪拌しながら，pH を 10 に保った．その懸濁液は，Zr-MgAl と MgAl 試料の場合は常温で 1 日静置し，MgAl-HT 試料の場合は 393 K で 1 日間，水熱処理を行い，結晶性を調整した．Zr-MgAl-HT 試料の場合は，0.01 M Na_2CO_3 水溶液中に，1M NaOH 水溶液を滴下し，同時に 1 M MgCl_2 (30 cm^3) と 1 M AlCl_3 (5 cm^3) と 0.5 M ZrOCl_2 (10 cm^3) との混合水溶液も滴下し，攪拌しながら，pH を 10 に保った．1 時間攪拌したあと，懸

濁液を遠心分離し，透明な溶液は廃棄した．沈殿物を再度 160 cm^3 のイオン交換水に分散し， 393 K で 1 日間，水熱処理を行った．その後，沈殿物を遠心分離し，中性になるまでイオン交換水で洗浄後，室温で乾燥した．Zr-MgAl-HT と MgAl-HT 試料の層間のアニオンは共に炭酸イオンであった．

ZrO_2 試料もまた，共沈法により作製した 200 cm^3 のイオン交換水に， 1 M NaOH と 0.5 M ZrOCl_2 の水溶液を同時に滴下し，攪拌しながら，pH を 10 に保った． ZrO_2 -as syn 試料の場合は懸濁液を常温で 1 日静置し， ZrO_2 -HT 試料の場合は 393 K で 1 日間，水熱処理を行った．各沈殿物は遠心分離し，中性になるまでイオン交換水で洗浄後，室温で乾燥した．

7-2-2 リン酸吸着実験

リン酸吸着実験に用いた海水は，ろ過した海水に，リン酸濃度が 0.33 mg-P/dm^3 ，pH が 8.1 から 8.2 になるよう NaH_2PO_4 水溶液を加えて作製した．リン酸を付加した海水からのリン酸の吸着実験は，各々の試料 0.050 g を，調製した海水 5 dm^3 に投入し，室温で 4 日間攪拌して行った．また，Zr-MgAl-LDH 試料中の ZrO_2 と単独で調製した ZrO_2 との違いを調べる目的で，各々の試料での吸着実験に加えて，MgAl-HT 試料と ZrO_2 -as syn 又は ZrO_2 -HT 試料を単純に混合した試料についても，海水からのリン酸吸着実験を行った．リン酸の吸収率は，海水中のリン酸濃度の減少量より計算した．海水中のリン酸濃度は，ポータブル色差計 DR/700 (HACH) を用いて測定した．分配係数 K_d の値は，次の式を用いて求めた．

$$K_d = \frac{\text{海水からリン酸の吸着量}}{\text{海水中の最終リン酸濃度}}$$

(cm^3/g) (mg/g of solid) $(\text{mg/cm}^3 \text{ of solution})$

7-2-3 キャラクターゼーション

窒素吸着・放出等温測定は，ガス吸着量測定装置ベルソープ 18 型(ベルジャパン)を用い，77 K で行った．窒素吸着の前に，不純物を十分に除去するため，真空雰囲気下，393 K で 2 時間，前処理を行った．比表面積は BET 法により計算した．細孔容積は，窒素吸着等温線の相対圧 P/P_0 が 0.95 となる点での吸着窒素容積により求めた．

X 線回折パターンは，粉末 X 線回折装置 RINT Ultima III (リガク)を用い，Cu-K 線(1.5406 \AA)により行った．Zr-K 端 X 線吸収分光分析は，タングステンアノードの X 線管(40 kV, 40 mA)及び Ge(840)湾曲結晶モノクロメータを備えた，X 線吸収分光分析装置 R-XAS LOOPER (リガク)を用いて行った．X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルは，常温下，透過法により測定された．広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析は，REX2000 version 2.3.3. program⁴³⁾ (リガク)を用いて行った．EXAFS のフーリエ変換は，2.5 から 13 \AA^{-1} の k の範囲で行った．

各試料の元素分析は，誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ICAP-55(日本ジャーレルアッシュ)を用いて行った．走査電子(SEM)像観察は，フィールドエミッション型走査電子顕微鏡 JSM-6701F (日本電子)を用い，電子線によるチャージアップを避けるため，加速電圧は 5 kV とした．

7-3 結果

7-3-1 元素分析

各試料の元素分析結果を Table 7-1 に示す．ここで，-HT は，393 K で 1 日間の水熱処理を行ったことを示している．Zr-MgAl-HT と Zr-MgAl 試料の組成は，従前の報告²⁶⁾と近い値であり Zr-MgAl 及び Zr-MgAl-HT 試料における Zr/Mg/Al のモル比はおよそ 4/1/1 であり，MgAl 及び MgAl-HT 試料における Mg/Al のモル比はおよそ 3/1 であった．

Table 7-1 Elemental analysis, lattice parameters, and surface areas of ZrO₂, Zr-MgAl-LDH, and MgAl-LDH samples.

| sample | elements | | | lattice parameters ^a | | surface area | |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|-----------------|---|--|
| | Mg (wt%) | Al (wt%) | Zr (wt%) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>S</i> _{BET} ^b (m ² /g) | <i>V</i> <i>p</i> ^c (cm ³ /g) |
| ZrO ₂ -as syn | - | - | 48.7 | - | - | 301 | 0.21 |
| ZrO ₂ -HT | - | - | 61.1 | - | - | 205 | 0.28 |
| m-ZrO ₂ ^d | - | - | 71.7 | - | - | - | - |
| Zr-MgAl | 16.7 | 3.8 | 13.8 | 3.08 | 24.2 | 49 | 0.14 |
| Zr-MgAl-HT | 15.5 | 4.6 | 16.0 | 3.07 | 23.7 | 154 | 0.28 |
| MgAl | 21.5 | 8.2 | - | 3.06 | 23.5 | 73 | 0.20 |
| MgAl-HT | 22.5 | 8.9 | - | 3.06 | 23.2 | 59 | 0.18 |

^a lattice parameters of LDH: *a*=2*d*₁₁₀; *c*=3*d*₀₀₃.

^b BET specific surface area.

^c pore volume.

^d monoclinic ZrO₂ (WAKO).

7-3-2 SEM 像

ZrO₂-as syn, ZrO₂-HT, Zr-MgAl-HT 及び MgAl-HT 試料の SEM 像を Fig. 7-1 に示す。全ての試料で、数 10 μm サイズの二次粒子が観察された。MgAl-HT 試料の二次粒子は、長方形に近い形であった。ZrO₂-HT 試料の二次粒子は、様々な形であった。

拡大した SEM 像では、ZrO₂-as syn 試料を除いて、各サンプルの微細粒子が観察された。ZrO₂-as syn 試料の拡大した SEM 像では、微細な粒子は観察できなかった。一方で、水熱処理を施した ZrO₂-HT 試料の拡大した SEM 像では、不定形の微細な粒子がいくつか観察された。MgAl-HT 試料では、長さ約 100 nm、厚み 10 nm 未満のディスク類似形状の微細な粒子が多数観察された。これらディスク類似形状の粒子は、典型的な LDH 構造の粒子である。Zr-MgAl-HT 試料の拡大した SEM 像では、ディスク類似形状の粒子と不定形の粒子の両方が観察された。

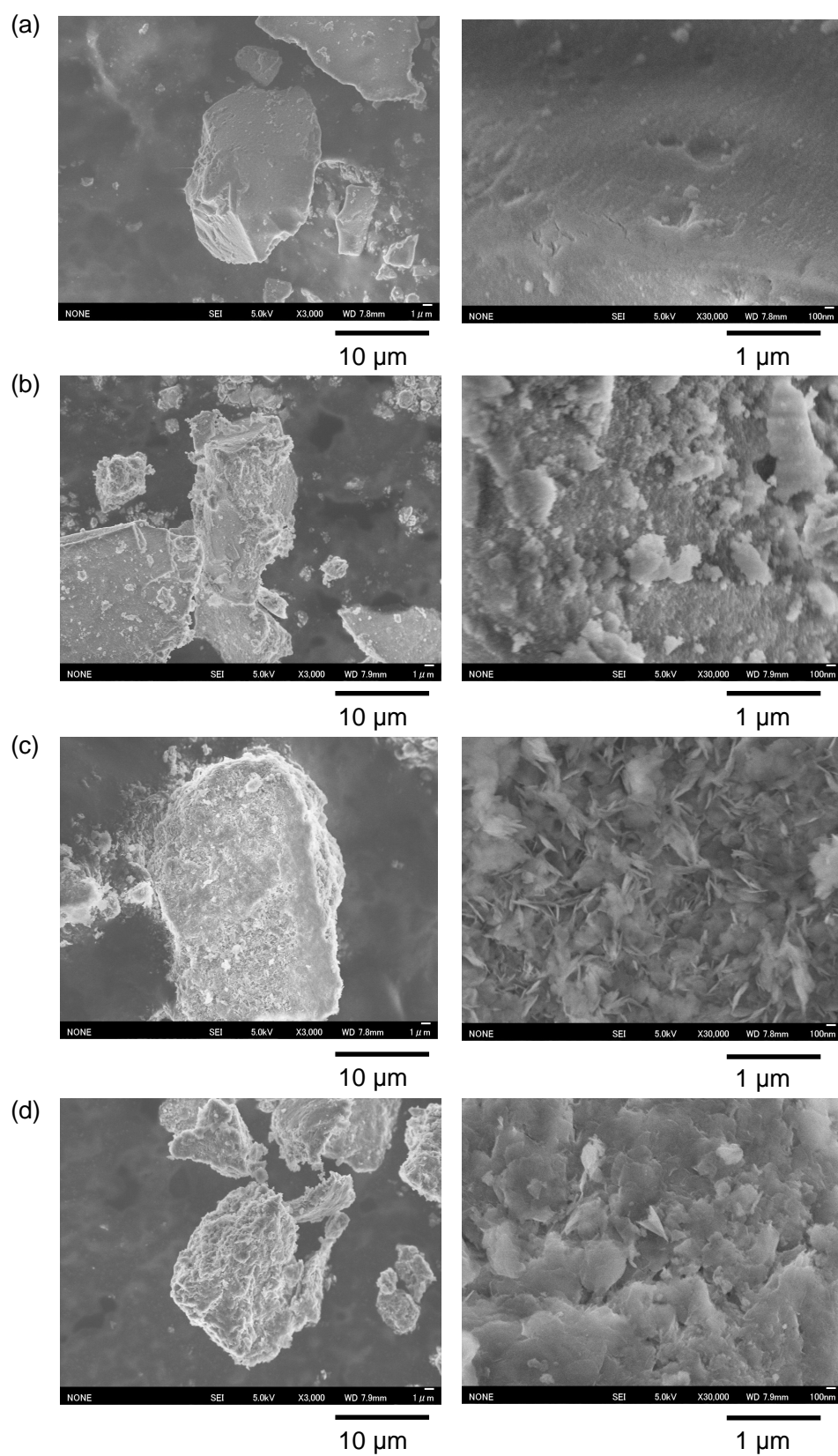


Fig. 7-1 SEM images of (a) ZrO₂-as syn, (b) ZrO₂-HT, (c) MgAl-HT, and (d) Zr-MgAl-HT.

7-3-3 窒素吸着実験

Zr-MgAl , Zr-MgAl-HT , ZrO₂-as syn , ZrO₂-HT , MgAl 及び MgAl-HT 試料の窒素吸着・脱着等温線を Fig. 7-2 に示す . Zr-MgAl-HT 試料の等温線(Fig. 7-2(b)) は , P/P_0 が 0.5 から 1 近くにかけての広い範囲でヒステリシスを有していた .

窒素吸着・脱着等温線から計算した BET 比表面積を Table 7-1 に示す .ZrO₂-as syn 及び ZrO₂-HT 試料の BET 比表面積は 200 m²/g を超えるほど高い値であったが ,水熱処理を施していないZrO₂-as syn 試料の方が ,水熱処理を施した ZrO₂-HT 試料よりも BET 比表面積が大きかった . MgAl-LDH でも同様に , 水熱処理を行っていない MgAl 試料の BET 比表面積の方が ,水熱処理を行った MgAl-HT 試料よりも大きかった . 一方 , Zr-MgAl-LDH では逆であり , 水熱処理を行わなかった Zr-MgAl 試料の BET 比表面積の方が , 水熱処理を行った Zr-MgAl-HT よりも小さかった .

窒素吸着・脱着等温線から求めた細孔容積もまた , Table 7-1 に示している . MgAl-LDH では , 水熱処理を施していない MgAl 試料の方が , 水熱処理を施した MgAl-HT よりも細孔容積が大きかった . 一方 , ZrO₂ と Zr-MgAl-LDH では MgAl-LDH とは傾向が逆であり , 水熱処理を施した ZrO₂-HT 試料及び Zr-MgAl-HT 試料の方が , 水熱処理を施していない ZrO₂-as syn 及び Zr-MgAl 試料よりも , 細孔容積が大きかった . 特に , Zr-MgAl-HT 試料の細孔容積は , 水熱処理を施していない Zr-MgAl 試料の細孔容積の約 2 倍であった .

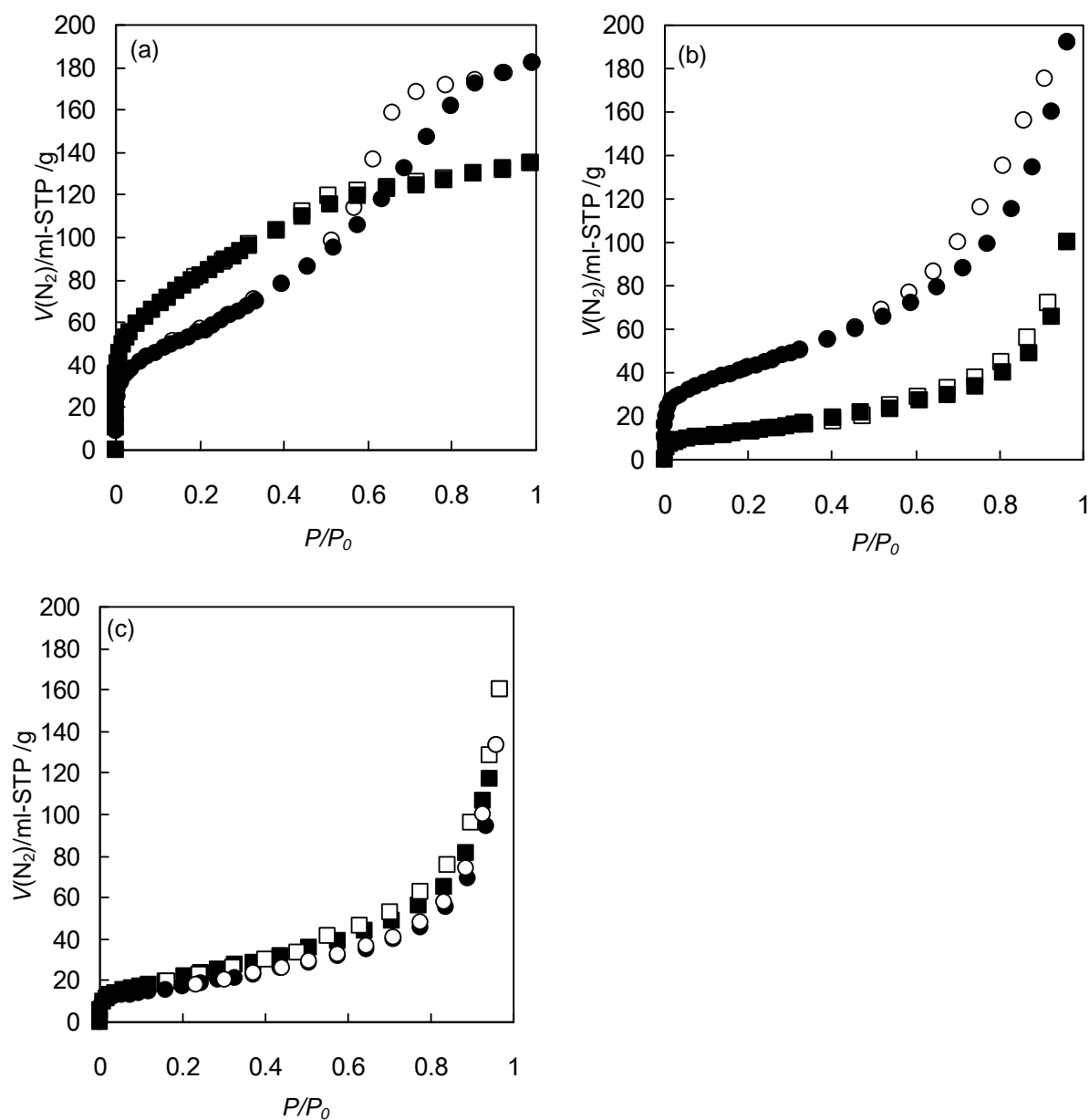


Fig. 7-2 Nitrogen adsorption isotherms. (a) ZrO_2 samples: ; ZrO_2 -as syn adsorption, \square ; ZrO_2 -as syn desorption, \bullet ; ZrO_2 -HT adsorption, \circ ; ZrO_2 -HT desorption. (b) Zr-MgAl-LDH samples: ; Zr-MgAl adsorption, \square ; Zr-MgAl desorption, \bullet ; Zr-MgAl-HT adsorption, \circ ; Zr-MgAl-HT desorption. (c) MgAl-LDH samples: ; MgAl adsorption, \square ; MgAl desorption, \bullet ; MgAl-HT adsorption, \circ ; MgAl-HT desorption.

7-3-4 X線回折

m-ZrO₂ (monoclinic) , ZrO₂-as syn , ZrO₂-HT , Zr-MgAl , Zr-MgAl-HT , MgAl 及び MgAl-HT 試料の Cu-K 線による粉末 X 線回折パターンを Fig. 7-3 に示す . MgAl-HT , Zr-MgAl-HT 及び Zr-MgAl 試料では , 典型的な LDH の回折パターン²⁴⁾ が見られた . 水熱処理を施した Zr-MgAl-HT 試料と MgAl-HT 試料では , 水熱処理を施していない Zr-MgAl 試料及び MgAl 試料よりも強い回折ピークが得られた . ZrO₂-HT 試料では , 弱くブロードな monoclinic 及び tetragonal の ZrO₂ の回折ピークが観察された . 一方 , ZrO₂-as syn 試料では , monoclinic 及び tetragonal の ZrO₂ のメインピークの位置を含む 20° から 40° の広い 2 θ 範囲にブロードなハローが見られた . ハローを観察するため , ZrO₂-HT , ZrO₂-as syn , Zr-MgAl-HT 及び Zr-MgAl 試料の回折パターンについては , 2 θ が 15° から 45° の範囲を拡大した . Zr-MgAl 試料と Zr-MgAl-HT 試料では , 結晶性の低い LDH 回折ピークとブロードなハローの両方が観察された . Zr-MgAl 試料のハローは不明瞭であった . 他方 , Zr-MgAl-HT 試料のハローは , Zr-MgAl 試料よりも明瞭であった .

LDH の格子定数 a と c は , $a = 2d_{110}$ 及び $c = 3d_{003}$ の式で求められ , a は LDH 層内の構成原子間距離 , c は LDH 層間の距離を示している . Zr-MgAl-LDH と MgAl-LDH の各試料については , a と c の計算結果を Table 7-1 に示す . 全ての試料で , 格子定数 a の値はほぼ一致していた . 格子定数 c の値は , 1 nm 以下の小さな違いが見られた .

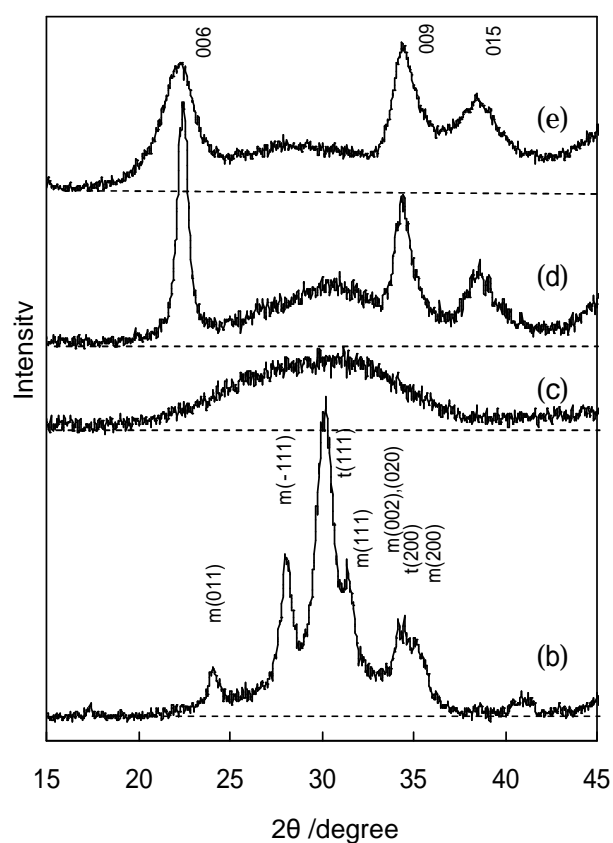
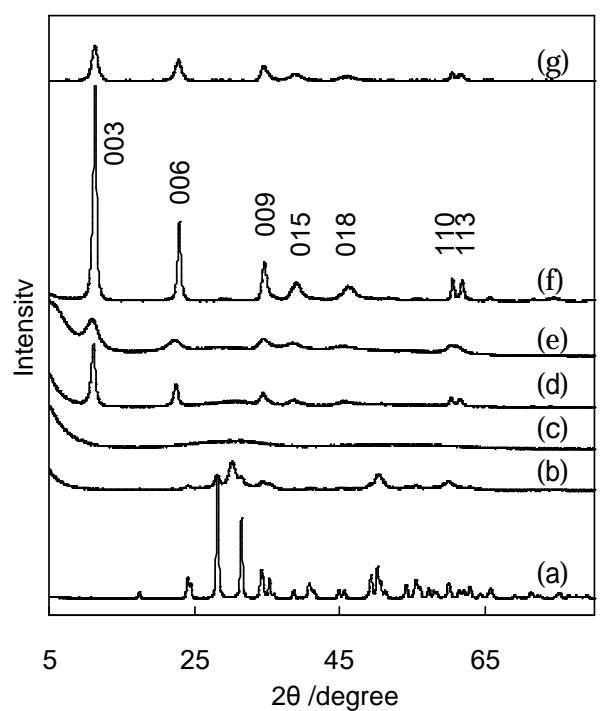


Fig. 7-3 Cu-K α X-ray powder diffraction patterns. $2\theta = 5^\circ$ - 80° and 15° - 45° (enlargement). (a) m-ZrO₂; (b) ZrO₂-HT; (c) ZrO₂-as syn; (d) Zr-MgAl-HT; (e) Zr-MgAl; (f) MgAl-HT; (g) MgAl.

7-3-5 Zr-K 端 X 線吸収分光分析

Zr-MgAl-HT, m-ZrO₂, ZrO₂-as syn 及び ZrO₂-HT 試料の k^3 -weighted Zr-K 端 EXAFS スペクトルを Fig. 7-4 に示す. 全ての EXAFS スペクトルは, 周波数の異なる 2 以上のカーブから構成されていた. Zr-MgAl-HT 試料の EXAFS スペクトルは, ZrO₂-as syn 試料の EXAFS スペクトルとほぼ一致した. 一方, monoclinic 構造を有する m-ZrO₂ 試料の EXAFS スペクトルは, ZrO₂-as syn 試料の EXAFS スペクトルとよく似たカーブに加えて, 7, 10 及び 12 \AA^{-1} を超えた位置に, 更なるカーブが観察された. ZrO₂-HT 試料の EXAFS スペクトルは, ZrO₂-as syn の EXAFS スペクトルとよく似ていたが, 6 and 8 \AA^{-1} 付近のカーブの振幅のように, 細かいスペクトル形状にいくつかの違いが見られた.

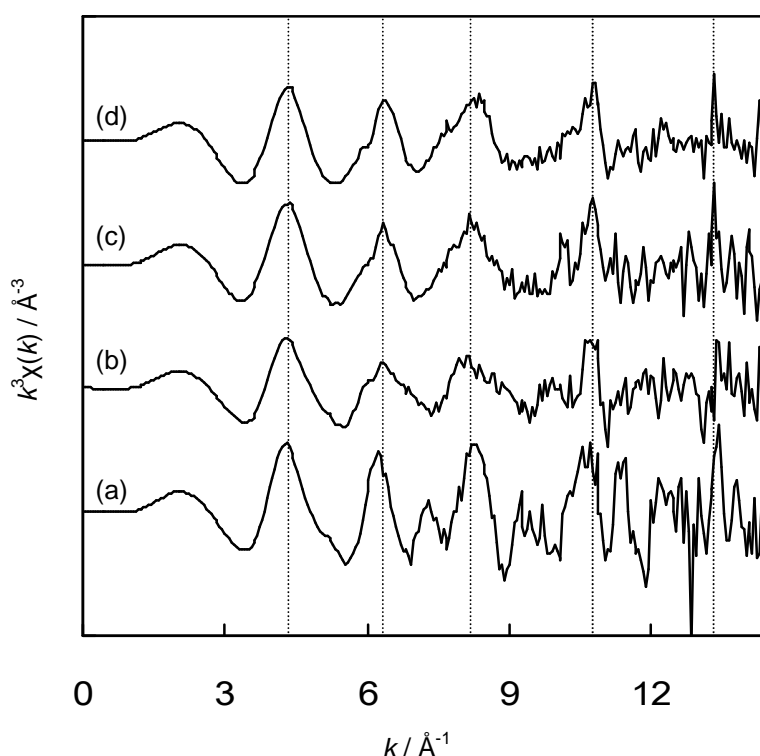


Fig. 7-4 k^3 -weighted EXAFS spectra. (a)m-ZrO₂; (b) ZrO₂-HT; (c) ZrO₂-as syn; (d) Zr-MgAl-HT.

2.5 から 13 \AA^{-1} の k の範囲で k^3 -weighted EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた動径構造関数(RSF)を Fig. 7-5 に示す．市販の monoclinic ZrO_2 である m- ZrO_2 試料の RSF では、1 から 1.5 に 2 つのピークと、3 付近に 1 つのピークが見られた． ZrO_2 -as syn と Zr-MgAl-HT 試料の RSF では、1 から 1.5 付近の 2 つのピークのみが観察された ZrO_2 -HT 試料の RSF では、1 から 1.5 付近の 2 つのピークに加えて、3.4 付近に不明瞭なピークが見られた．

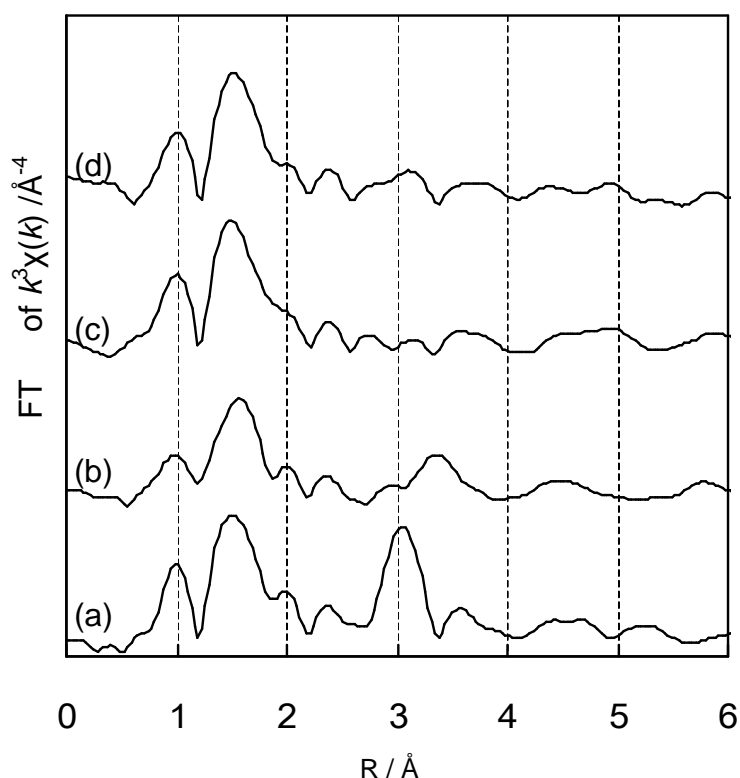


Fig. 7-5 Fourier transforms of k^3 -weighted Zr-K edge EXAFS spectra in the k -range of $2.5 - 13 \text{ \AA}^{-1}$. (a) m- ZrO_2 ; (b) ZrO_2 -HT; (c) ZrO_2 -as syn; (d) Zr-MgAl-HT.

7-3-6 リン酸吸着実験

ZrO₂-as syn , ZrO₂-HT , Zr-MgAl-HT 及び MgAl-HT 試料について , リン酸を付加した海水からのリン酸吸着実験により得られたリン酸吸着レートを Fig. 7-6 に示す . Zr-MgAl-HT 試料及び ZrO₂-as syn 試料の場合 , 平衡に達するまで約 2 日かかった . ZrO₂-HT 試料の場合は , 平衡に達するまで約 1 日であった .

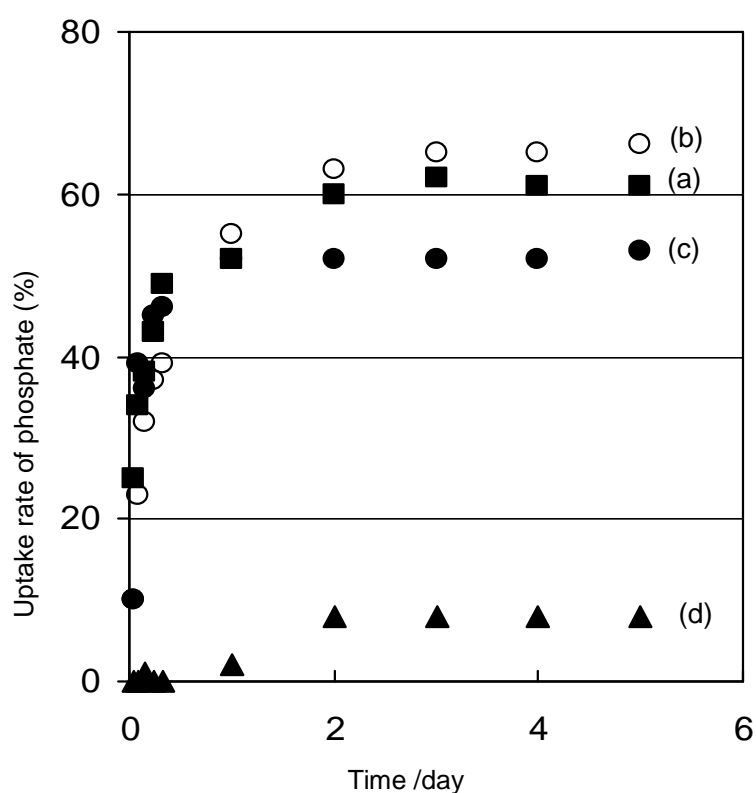


Fig. 7-6 Uptake rates of phosphate from phosphate-enriched seawater. (a) Zr-MgAl-HT; (b) ZrO₂-as syn; (c) ZrO₂-HT; (d) MgAl-HT. The concentration of phosphate = 0.33 mg-P/dm³, pH = 8.1-8.2 at room temperature. For (a)-(c): adsorbent = 0.05 g, volume of seawater = 5 dm³. For (d): adsorbent = 0.10 g, volume of seawater = 2 dm³.

リン酸を付加した海水からのリン酸吸着量及び分配係数 K_d を Table 7-2 に示す。今回の実験では、Zr-MgAl 試料が、リン酸を付加した海水から、最も高いリン酸吸着を示した。Zr-MgAl 試料の K_d 値は ZrO_2 -as syn 試料の K_d 値の約 2 倍と、高い値を示した。Zr-MgAl-HT 試料及び ZrO_2 -HT 試料共に、水熱処理を施すことにより、水熱処理を施していない試料と比べてリン酸の吸着量は減少した。MgAl-HT 試料の海水からのリン酸吸着量は既報⁴⁴⁾の通り、低い値であった。m- ZrO_2 試料のリン酸吸着量もまた、低い値であった。

Table 7-2 Amount of phosphate adsorption from phosphate-enriched seawater, distribution coefficients (K_d), and molar ratios of phosphorus / zirconium, of ZrO_2 , Zr-MgAl-LDH, and MgAl-LDH samples^a.

| sample | phosphate adsorption (mg-P/g) | K_d^b ($\times 10^3$ cm ³ /g) | P / Zr ^c |
|-------------------------|----------------------------------|--|---------------------|
| ZrO_2 -as syn | 12.1 | 58.2 | 0.073 |
| ZrO_2 -HT | 9.5 | 40.4 | 0.046 |
| m- ZrO_2 ^d | 0.9 ^g | 3.2 | 0.004 |
| Zr-MgAl | 17.7 | 115.7 | 0.377 |
| Zr-MgAl-HT | 10.4 | 46.0 | 0.191 |
| MgAl | 1.3 ^g | 5.2 | - |
| MgAl-HT | 0.6 ^g | 2.0 | - |
| Mixture 1 ^e | 4.0 | 16.7 | 0.073 |
| Mixture 2 ^f | 2.9 | 15.7 | 0.046 |

^a concentration of phosphate = 0.33 mg-P/dm³, pH=8.1-8.2. room temperature. sample = 0.05 g, volume of seawater = 5 dm³. -HT denotes with hydrothermal treatment at 393 K for 1 day.

^b distribution coefficients.

^c mole ratio of adsorbed phosphorus to zirconium on the adsorbent.

^d monoclinic ZrO_2 (WAKO).

^e ZrO_2 -as syn / MgAl-HT = 1/2 (w/w).

^f ZrO_2 -HT / MgAl-HT = 1/3 (w/w).

^g sample = 0.10 g, volume of seawater = 2 dm³.

試料中のジルコニウムに対する吸着したリンのモル比, P/Zr もまた, Table 7-2 に示している. $Zr-MgAl$ 試料の P/Zr は, ZrO_2 -as syn 試料の P/Zr よりも約 5 倍高かった. $MgAl-HT$ 試料と ZrO_2 -as syn 又は ZrO_2-HT 試料を単純に混合したものの P/Zr は, 対応する ZrO_2 試料の P/Zr とほぼ同じ値であった.

7-4 考察

7-4-1 構造

ZrO_2 -as syn 試料の X 線回折パターン (Fig. 7-3(c)) には回折パターンは見られず, ハローのみが観察された. このことは, X 線的にアモルファス構造であることを示している. また, ZrO_2 -as syn 試料の SEM 像では平滑な表面を持つ二次粒子が観察されたが, 拡大した SEM 像でも微細な粒子は見られなかった (Fig. 7-1(a)). 更に, ZrO_2 -as syn 試料の BET 比表面積は $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えていた (Table 7-1). これらの結果は, ZrO_2 -as syn 試料がアモルファス構造を有することを裏付けている.

ZrO_2-HT 試料の X 線回折パターン (Fig. 7-3(b)) では, 弱くブロードな monoclinic 及び tetragonal ZrO_2 の回折パターンが観察された. これら回折ピークはかなり低いので ZrO_2 の結晶化はほんの一部でしか生じておらず ZrO_2-HT 試料中の ZrO_2 の大部分はアモルファスのままであった ZrO_2-HT 試料の BET 比表面積 (Table 7-1) が大きいままであることも, ZrO_2-HT 試料中の ZrO_2 の結晶性が低いことを裏付けている. ZrO_2-HT 試料の SEM 像 (Fig. 7-1(b)) で見られた様々な形の二次粒子といくつかの不定形の微細粒子は, ZrO_2-HT 試料中の結晶性の低い ZrO_2 と何ら矛盾を生じていない. 水熱処理を施すことで ZrO_2-HT 試料の細孔容積が増えたことは, 水熱処理を行っていない ZrO_2 -as syn 試料の SEM 像では見られなかった不定形の微細粒子が発生したことに起因すると考えられる.

Zr-MgAl 試料の X 線回折パターン (Fig. 7-3(e)) では、弱い LDH の回折パターンとブロードなハローの両方が観察された。ハローが見られたことは、アモルファス構造の何かが存在することを示している。このハローは幾分不明瞭であり、このことはアモルファスの粒子のサイズが 100 nm 以下と微細であることを示している。Zr-MgAl-HT 試料の X 線回折パターン (Fig. 7-3(d)) は、水熱処理を行っていない Zr-MgAl 試料の回折ピークよりも強い回折ピークと、より明瞭なハローが観察された。より強い LDH の回折ピークは、水熱処理により LDH の結晶性が増したことを表している。より明確なハローは、微細なアモルファス構造が幾分か成長したが、結晶性は示しておらず、アモルファス構造が保たれたままであることを示している。上記の ZrO_2 の場合には、水熱処理を施すことによって一部が monoclinic 又は tetragonal に結晶化したが、Zr-MgAl-LDH の場合には、水熱処理を施しても、Zr-MgAl-LDH に含まれるアモルファス構造のものは結晶化しなかった。

Zr-MgAl 試料では、 ZrO_2 及び MgAl-LDH の場合と全く逆に、水熱処理を施すことにより BET 比表面積は増大した (Table 7-1)。水熱処理を施すことにより、Zr-MgAl-LDH の細孔容積もまた、増大した。水熱処理を行った Zr-MgAl-HT 試料の窒素吸着・脱着等温線 (Fig. 7-2(b)) は広い P/P_0 範囲で明確なヒステリシスを有していた。このことは、広いサイズをもった細孔の存在を示している。これらの結果から、この Zr-MgAl-HT 試料での細孔の増大は、Zr-MgAl-HT 試料の拡大した SEM 写真 (Fig. 7-1(d)) で観察されたディスク類似形状と不定形状の微細粒子によりカードハウス構造が形成されたことにより生じたものと推測することができる。

7-4-2 ジルコニウムの局所構造

Zr-MgAl-HT 試料の k^3 -weighted Zr-K 端 EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(d))は、アモルファス構造を有する ZrO_2 -as syn 試料の EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(c))とほぼ一致していた。ジルコニウム原子周りの様々な配位構造に対応した異なる周波数を持つ複数の sin 関数から構成されている EXAFS スペクトルが一致するということは、ジルコニウム原子周りの局所構造が同一であることを示している。一方、monoclinic 構造を有する m- ZrO_2 試料の EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(a))は、Zr-MgAl-HT 試料及び ZrO_2 -as syn 試料の EXAFS スペクトルとは異なる形状であった。

m- ZrO_2 試料の RSF(Fig. 7-5(a))は、第一配位を 1 から 1.5 に有しており、これは Zr-O 結合(2.051, 2.057, 2.151, 5.163, 2.189, 2.222, 2.285)に対応しており、第二配位を 3 付近に有しており、これは Zr-Zr 結合(3.341, 3.433, 3.461, 3.463, 3.588, 3.923)に対応している⁴⁵⁾。一方、 ZrO_2 -as syn 試料と Zr-MgAl-HT 試料の RSF は、Zr-O 結合に対応した第一配位のみが観察された。

ZrO_2 -HT 試料の EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(b))は、細かいところでいくつかの違いはあるものの、 ZrO_2 -as syn 試料の EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(c))とよく似ていた。これは、 ZrO_2 -HT 試料の X 線回折パターン(Fig. 7-3(b))が示すように、 ZrO_2 -HT 試料中の ZrO_2 の大部分はアモルファス構造のまま留まっていたためと考えられる。 ZrO_2 -HT 試料の RSF は、Zr-O 結合に対応した第一配位が観察されたが、3.4 あたりの第二配位は不明瞭であった。ここで、結晶性の低い ZrO_2 ゲルについてシンクロトロン光 EXAFS 測定を行った従前の報告⁴⁶⁾では、1 から 17 \AA^{-1} の k 範囲で記録した EXAFS スペクトルの RSF には、Zr-Zr 結合に対応した低い第二配位のピークが明確に確認されている。今回の実験では、X 線源にタングステンターゲットを用いた X 線管を使用したため、12 \AA^{-1} を超える k 範囲の EXAFS スペクトルが明確ではなく、RSF の第二配位もまた、不明瞭となったと

考えられる．

Sinderis ら⁴⁷⁾は, multinuclear NMR 分光分析により, MgAl-LDH 材料の Mg/Al の配列について研究を行った．彼らは, マグネシウム/アルミニウムのモル比が 2/1 か, アルミニウム比率がそれ以下の場合には, マグネシウムイオンに比べてアルミニウムイオンのほうが高い正の電荷を持つために, LDH 層内で Al-Al の結合を有することはない, と結論づけた．この結果は, マグネシウム/アルミニウム/ジルコニウムのモル比が 4/1/1 である今回の Zr-MgAl-HT 試料にも当てはまると考えられる．Zr-MgAl-HT 試料中のアルミニウム原子は, Al-Mg 結合を生じており, Al-Al の結合を生じることは困難と考えられる．更に, アルミニウムよりも正の電荷が大きいジルコニウムイオンが LDH 層内に導入されたとしたら, Zr-Zr 結合を形成することはなおさら困難と考えられる．

そこで, もし Zr-MgAl-HT 試料中のジルコニウムイオンが LDH 層内に導入されたとしたら, k^3 -weighted Zr-K 端 EXAFS スペクトル及び RSF は, 少なくとも下記 2 つの条件を満たすことが必要となる．

1. Zr-MgAl-HT 試料の EXAFS スペクトルには, monoclinic 構造の $m\text{-ZrO}_2$ 試料及びアモルファス構造の $\text{ZrO}_2\text{-as syn}$ 試料の EXAFS スペクトルの双方とは全く異なるカーブを有する．
2. Zr-MgAl-HT 試料の RSF には, Zr-Zr 結合に対応した第二配位は観察されない．第二配位が観察されたとしたら, LDH の格子定数 a の位置に, Zr-Mg 又は Zr-Al 結合に対応した位置に観察される．

今回の実験では, Zr-MgAl-HT 試料の EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(d))は, アモルファスの $\text{ZrO}_2\text{-as syn}$ 試料の EXAFS スペクトル(Fig. 7-4(c))とほとんど一致

していた。また, monoclinic 構造の $m\text{-ZrO}_2$ 試料の RSF (Fig. 7-5(a)) では, Zr-Zr 結合に対応した第二配位のピークがはっきりと観察されたが, Zr-MgAl-HT 試料の RSF (Fig. 7-5(d)) では, Zr-Zr, Zr-Mg, Zr-Al いずれに対応した第二配位も観察されなかった。EXAFS スペクトルと RSF に関するこれら結果は, 少なくとも上記の条件 1 には該当しておらず, Zr-MgAl-HT 試料中のジルコニウムは, LDH の層内に導入されていないと結論づけられる。結晶性の高い新規 Zr-MgAl-LDH 材料についての今回の結論は, 結晶性の低い Zr-MgAl-LDH 材料についての Intissar らの結論⁴²⁾とよく似た結果であった。

Zr-K 端 X 線吸収分光分析から得られたこの結論は, X 線回折測定結果と何ら矛盾はしていない。もし, マグネシウムやアルミニウムよりも原子サイズの大きいジルコニウムが主として LDH 層内に導入されたとしたら, LDH 構造の格子定数 a 及び c の値は, ジルコニウム原子の導入に従って変化するはずである。しかし, Zr-MgAl, Zr-MgAl-HT, MgAl 及び MgAl-HT 試料のいずれの a 値もほぼ同一であった。また, c 値の大きさの順序は $\text{MgAl-HT} < \text{MgAl}$, $\text{Zr-MgAl-HT} < \text{Zr-MgAl}$ であり, 結晶性の高さと反対の順序となっている。ここで, c 値は LDH の結晶性に密接に関係していることが既に知られている⁴⁸⁾。従って, X 線回折測定結果から得られた LDH 構造の格子定数 a 及び c の値からは, LDH 層内にジルコニウム原子が導入されていないとの結論に矛盾は見られない。

Zr-MgAl-LDH の構造及びジルコニウム原子周りの局所構造に関する全ての検討結果から, Zr-MgAl-HT 試料は二元系層状水酸化物 MgAl-LDH とナノレベルのサイズを有する微細なアモルファス ZrO_2 からなる複合体であると推測する。LDH の結晶性が増すに連れて LDH 層内にジルコニウムイオンが導入される現象は生じていなかった。

7-4-3 Zr-MgAl-LDH のリン酸吸着メカニズム

今回の実験では、Zr-MgAl 試料が、リン酸を付加した海水から、最も高いリン酸の吸着を示した。今回、我々は、Zr-MgAl 試料の高いリン酸吸着のメカニズムを、その構造の視点から検討した。

まず Zr-MgAl-LDH の構成要素の一つである二元系層状水酸化物 MgAl-LDH が、Zr-MgAl-LDH の高いリン酸吸着能力に貢献している可能性について検討した。MgAl 試料は、海水中からはかなり低いリン酸の吸着を示した (Table 7-2)。それは、MgAl-LDH 材料は多量の他のアニオンを含む水溶液中から、リン酸を選択的に吸着することが出来ないからと考えられている²⁶⁾。単純に MgAl-HT 試料と ZrO₂-as syn 又は ZrO₂-HT 試料を混合した試料の P/Zr が、対応する ZrO₂-as syn 又は ZrO₂-HT 試料の P/Zr と一致した (Table 7-2) ように、MgAl-LDH が複合体のリン酸吸着能力に直接貢献することは難しいと考えられる。これらの結果が示すように、Zr-MgAl-LDH の高いリン酸吸着能力に、MgAl-LDH が主として貢献するとは考えにくい。

次に、Zr-MgAl-LDH のもう一つの構成要素である、アモルファス ZrO₂ による、リン酸吸着能力への貢献を検討した。同じアモルファス構造を有する ZrO₂-as syn 試料は、海水中から高いリン酸吸着能力を示した (Table 7-2)。そして、Zr-MgAl-HT 試料による海水中からのリン酸吸着レート (Fig. 7-6(a)) は、ZrO₂-as syn 試料の吸着レート (Fig. 7-6(b)) とほぼ近い結果であった。これら結果から、Zr-MgAl-LDH の海水からの高いリン酸吸着能力は、Zr-MgAl-LDH に含まれるアモルファス ZrO₂ により生じていると考えうる。しかし、ここで疑問として生じるのは、何故、Zr-MgAl 試料及び Zr-MgAl-HT 試料の P/Zr 比率が、ZrO₂-as syn 試料及び ZrO₂-HT 試料の P/Zr と比べて、かなり高い値になったのか、という点である。

Zr-MgAl-LDH が、単独で調製したアモルファス ZrO_2 と比べて、高い P/Zr 比率を示したことの理由の一つは、Zr-MgAl-LDH に含まれるナノサイズのアモルファス ZrO_2 によると考える。ナノサイズのアモルファス ZrO_2 は大きな表面積を有する。アモルファス ZrO_2 がリン酸を吸着する場合には、 ZrO_2 表面でリン酸と錯体を生じる³⁸⁾ため、表面積の増加はリン酸の吸着サイトの増加を生じる。実際、BET 比表面積の大きかった ZrO_2 -as syn 試料の方が、 ZrO_2 -HT 試料よりも高いリン酸吸着を示した (Table 7-2)。

Zr-MgAl-LDH 内にナノサイズのアモルファス ZrO_2 が形成されたのは、 ZrO_2 相内へのイオンの取り込みにより生じたと推測する。 ZrO_2 内に他のイオンが共存していると、 ZrO_2 の非結晶化が進み、表面積が増えることが知られている⁴⁹⁾。Zr-MgAl-LDH の調製に用いた水溶液中には多量の炭酸イオン、マグネシウムイオン及びアルミニウムイオンが含まれている。これらイオンは容易に ZrO_2 相へ取り込まれうると考えられる。上述した通り、Zr-MgAl-LDH の高いリン酸吸着特性は、ナノサイズのアモルファス ZrO_2 によってうまく説明できる。それゆえに、 ZrO_2 相内へのイオンの取り込みが生じえない、MgAl-HT 試料と ZrO_2 試料を別々に調製した後に単純に混合した試料では、Zr-MgAl-LDH のような高いリン酸吸着は示さなかった。

7-5 結言

粉末 X 線回折測定及び Zr-K 端 X 線吸収分光分析から、Zr-MgAl-LDH は、二元系層状水酸化物 MgAl-LDH と微細なアモルファス ZrO_2 からなることが示された。単独で調製した ZrO_2 が水熱処理により部分的に結晶化したのに対し、Zr-MgAl-LDH 中の ZrO_2 は水熱処理を行ってもアモルファス構造を維持していた。LDH の結晶性向上に伴う、LDH 相内へのジルコニウムイオンの導入は生じなかつ

た。Zr-MgAl-LDH は、MgAl-HT 試料と ZrO₂ 試料を別々に調製した後に単純に混合した試料よりもかなり高いリン酸吸着能力を有していた。この Zr-MgAl-LDH の高いリン酸吸着特性は、大きな表面積を有するナノサイズのアモルファス ZrO₂ により生じたと推測される。

参考文献

- 1) L.J. Puckett, Environ. Sci. Technol. Vol. 29, No. 9 (1995) 408A.
- 2) G.K. Morse, S.W. Brett, J. A. Guy, J.N. Lester, Sci. Total Environ. 212 (1998) 69.
- 3) K.C. Makris, W.G. Harris, G.A. O'Connor, H. El-Shall, J. Colloid Interface Sci. 287 (2005) 552.
- 4) B. Nowack, A.T. Stone, Water Res. 40 (2006) 2201.
- 5) Z. Hongshao, R. Stanforth, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 4753.
- 6) L. Zeng, X. Li, J. Liu, Water Res. 38 (2004) 1318.
- 7) Y-S.R. Chen, J.N. Butler, W. Stumm, J. Colloid Interface Sci. 43 (1973) 421.
- 8) S. Tanada, M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Araki, T. Tamura, J. Colloid Interface Sci. 257 (2003) 135.
- 9) K. Okada, J. Temuujin, Y. Kameshima, K. J. D. MacKenzie, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 749.
- 10) D.C. Southam, T.W. Lewis, A.J. McFarlane, J.H. Johnston, Curr. Appl. Phys. 4 (2004) 355.
- 11) S. Nagamine, T. Ueda, I. Masuda, T. Mori, E. Sasaoka, I. Joko, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 4748.

- 12) J. Xiong, Z. He, Q. Mahmood, D. Liu, X. Yang, E. Islam, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 211.
- 13) A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray, Sep. Purif. Technol. 52 (2006) 102.
- 14) J. Chen, H. Kong, D. Wu, Z. Hu, Z. Wang, Y. Wang, J. Colloid Interface Sci. 300 (2006) 491.
- 15) K.C. Cheung, T.H. Venkitachalam, Chemosphere 41 (2000) 243.
- 16) A. Ugurlu, B. Salman, Environ. Int. 24 (1998) 911.
- 17) K. Sakadevan, H.J. Bavor, Water Res. 32 (1998) 393.
- 18) M.T. Pardo, M.E. Guadalix, M.T. Garcia-Gonzalez, Geoderma 54 (1992) 275.
- 19) B.K. Biswas, K. Inoue, K.N. Ghimire, S. Ohta, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, J. Colloid Interface Sci. 312 (2007) 214.
- 20) K.A. Krishanan, A. Haridas, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 527.
- 21) L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1196.
- 22) D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, Chem. Mater. 14 (2002) 1530.
- 23) A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, Langmuir 9 (1993) 1418.
- 24) V. Rives, M.A. Ulibarri, Coord. Chem. Rev. 181 (1999) 61.
- 25) L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1196.
- 26) R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, J. Colloid Interface Sci. 313 (2007) 53.
- 27) Y. Gao, A. Mucci, Chem. Geol. 199 (2003) 91.
- 28) W. Yao, F. J. Millero, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 536.

- 29) K.M. Parida, S. Mohanty, J. Colloid Interface Sci. 199 (1998) 22.
- 30) F. Millero, F. Huang, X. Zhu, X. Liu, J.-Z. Zhang, Aquat. Geochem. 7 (2001) 33.
- 31) J.D. Kanel, J.W. Morse, Geochim. Cosmochim. Acta. 42 (1978) 1335.
- 32) F. Millero, F. Huang, X. Zhu, X. Liu, J-Z. Zhang, Aqua. Geochem. 7 (2001) 33.
- 33) O. Khelifi, Y. Kozuki, H. Murakami, K. Kurata, M. Nishioka, Mar. Pollut. Bull. 45 (2002) 311.
- 34) R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, J. Colloid Interface Sci. 290 (2005) 45.
- 35) S. Tezuka, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, T. Tomida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77 (2004) 2101.
- 36) N.U. Yamaguchi, M. Okazaki, T. Hashitani, J. Colloid Interface Sci. 209 (1999) 386.
- 37) R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, J. Colloid Interface Sci. 298 (2006) 602.
- 38) R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, J. Colloid Interface Sci. 297 (2006) 426.
- 39) S. Velu, V. Ramaswamy, A. Ramani, B.M. Chanda, S. Sivasanker, Chem. Commun. (1997) 2107.
- 40) S. Velu, D.P. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker, Chem. Mater. 10 (1998) 3451.
- 41) N.N. Das, J. Konar, M.K. Mohanta, S.C. Srivastava, J. Colloid Interface Sci. 270 (2004) 1.

- 42) M. Intissar, J-C. Jumas, J-P. Besse, F. Leroux, Chem. Mater. 15 (2003) 4625.
- 43) T. Taguchi, T. Ozawa, H. Yashiro, Phy. Scr. T115 (2005) 205.
- 44) K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, Water Res. 42 (2008) 1343.
- 45) P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, Phys. Rev. B 14 (1993) 10063.
- 46) J. Xu, C. Lind, A.P. Wilkinson, S. Pattanaik, Chem. Matter. 12 (2000) 3347.
- 47) P.J. Sideris, U.G. Nielsen, Z.Gan, C.P. Grey, Science 321 (2008) 113.
- 48) S.K. Yun, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 7 (1995) 348.
- 49) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, Acid and Base Centers: New Solid Acids And Bases (Kodansha, Tokyo, 1989) 199-206.

第 8 章 結論

工業材料の高機能化に伴い、金属複合化合物を化学状態別に定量把握し管理する必要性が増えてきている。従来、化学状態や構造の把握は定性的評価が主であり、あるいは研究的にシンクロトロン放射光など大規模施設を利用すれば足りていた。しかし今日、更なる工業材料の開発が進み、化学状態・構造を状態別に定量把握する必要性が増しており、身近な実験室で簡便かつ低コストかつ定量精度に優れた定量分析が求められている。

本研究では、従来は定性的な利用に留まり定量分析への利用は限られてきた、あるいはシンクロトロン放射光を必要とし実験室レベルでの定量分析は困難と考えられてきた、金属複合化合物の化学状態定量分析を実験室レベルで行うための基礎的知見を得ることを目的とした。今後、広く工業利用される可能性の高い分析法の確立を目指し、特に実験室系の X 線回折法及び X 線吸収分光について検討を行った。

第 1 章では研究背景を述べ、金属複合化合物の化学状態定量分析法として回折 X 線及び X 線吸収分光が、今後広く利用される可能性を有していることを説明した。

第 2 章では、結晶構造定量分析法について検討しており、二酸化チタン複合材料の回折 X 線からアナターゼ及びルチルの結晶構造定量分析を行うための測定及び解析パラメータの影響について調べたうえで、定量分析を行うための測定及び解析を示し、その定量精度を述べた。更に、二酸化チタン粉体複合電解 Ni めっき試料について、電解 Ni めっき皮膜の選択配向を補正して、二酸化チタン粉体の複合量を定量した。

第 3 章では、結晶子サイズ定量分析法について検討しており、異なる結晶子サ

イズの複合酸化物について回折 X 線幅から平均結晶子サイズ導出及び定量分析を行うための回折 X 線測定条件及び解析方法を示した。回折 X 線幅から求めた平均結晶子サイズを用いることにより、結晶子サイズ別の定量分析が行えることを実証した。さらに、ガラス板に二酸化チタンを固定した光触媒材料の生産管理および製品評価への応用例を示した。

第 4 章では、酸化状態定量分析法について検討しており、酸化銅触媒複合材料の回折 X 線及び吸収 X 線から酸化数別定量分析を行った。試料形態に適合した化学状態定量分析法の選択が必要であることを述べた。

第 5 章では、従来はシンクロトロン放射光が必要とされてきた、微量金属複合化合物の酸化状態定量分析法について検討しており、実験室 XAFS 法により環境試料中微量クロムの吸収 X 線を記録し定量分析するための測定条件及びデータ処理方法を示した。測定条件を詳細に検討して Cr-K 端 X 線吸収スペクトルの測定に成功し、更にスペクトルのスムージング処理を行ってプリエッジピーク高さを求めることにより、実験室 XAFS 法によって環境試料中に約 200 ppm 含まれる微量クロムを化学状態別に定量分析できることを実証した。

第 6 章では、薄膜金属複合化合物の酸化状態定量分析法について検討した。薄膜金属複合化合物の酸化状態定量分析もまた、従来はシンクロトロン放射光が必要とされてきた。本研究では、実験室 XAFS 法によりクロメート皮膜中クロムの吸収 X 線を記録し定量分析するための測定条件及びデータ処理方法を検討し、クロメート皮膜中クロムの化学状態定量分析に成功した。また、従来のジフェニルカルバジド吸光光度法および X 線光電子分光分析法による定量結果との比較検討を行った。第 5 章及び第 6 章の成果である実験室 XAFS 分析による 6 価クロム定量分析法は、蛍光 X 線法によるスクリーニングと組み合わせることにより、有害金属分析に利用可能と考えられる。

第 7 章では、結晶・非結晶複合化合物の化学状態定量分析法について検討しており、新規リン酸複吸着化合物 Zr-MgAl-LDH の回折 X 線及び吸収 X 線を詳細に解析し、従来は三元系水酸化物と考えられていた Zr-MgAl-LDH は、アモルファス ZrO_2 と二元系水酸化物 MgAl-LDH の複合材料であることを明らかにして、リン酸吸着メカニズムを提唱した。

第 8 章では本研究で得られた知見をまとめている。

本研究を通じ、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 金属複合化合物の回折 X 線測定及び解析パラメータによる、結晶構造及び結晶子サイズ定量分析への影響を明らかにした。更に、電解 Ni めっき皮膜の配向補正定量分析法を開発し、電解 Ni めっき皮膜中に複合した二酸化チタン粉体を定量することに成功した。
2. 従来はシンクロトロン放射光が必要とされた、微量・薄膜の金属複合化合物について、実験室 XAFS 法による測定条件の詳細な検討により、Cr-K 端 X 線吸収スペクトルの測定に成功した。また、得られたスペクトルに適切なスムージング処理を行ってプリエッジピーク高さを求めることにより、6 価 / 3 価クロムの化学状態定量分析が行えることを実証した。
3. 新規リン酸吸着複合化合物 Zr-MgAl-LDH の回折 X 線及び X 線吸収スペクトルを詳細に解析して、Zr-MgAl-LDH 材料の構造を明らかにし、そのリン酸吸着メカニズムを新たに提唱した。

謝辞

本論文は、筆者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の博士後期課程在学中に得た研究成果をまとめたものである。本研究を行うきっかけを与えていただくとともに、筆者の職務と学業の両立を常に気遣いいただきながら、懇切な御指導を賜りました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻教授 河合 潤先生に謹んで感謝の意を表します。

筆者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の博士後期課程編入学直後から、熱意をもって御指導いただいた元京都大学大学院工学研究科材料工学専攻助教（現徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部准教授）山本 孝 先生に心から感謝いたします。

本研究のきっかけの一つである電気めっきの評価について御指導・御助言をいただきました京都大学名誉教授であり京都府特別技術指導員である栗倉 泰弘 先生に深く感謝いたします。

本研究を実施するにあたり、ラボ XAFS 分析に関する貴重な資料提供とご助言をいただいた東北大学多元物質科学研究所 篠田 弘造 准教授、新規リン酸吸着複合化合物 Zr-MgAl-LDH の提供及び御指導・御助言をいただいた独立行政法人産業技術総合研究所 廣津 孝弘 博士、Ramesh Chitrakar 博士、槇田 洋二 博士、王 正明 博士、広範にわたる貴重な御意見をいただいた有限会社ミネルバライトラボ 松村 竹子 博士、増田 嘉孝 博士、XAFS 実験に際し御世話いただいた元京都府地域結集型共同研究事業研究員 栃尾 達紀 博士に心から御礼申し上げます。

本研究を実施するにあたり様々な協力・ご助言をいただいた京都府中小企業技術センターの門間 洋治 所長、三宅 修二 副所長、稲石 友善 課長、中西 貞

博 主任研究員，中村 知彦 主任研究員，北垣 寛 主任研究員，上田 薫 氏，元副所長（現財団法人京都産業 21 専務理事） 家次 昭 氏，元応用技術室長（現京都府特別技術指導員）近本 武次 氏，元主任研究員（現京都府保健環境研究所主任研究員）日置 正 氏をはじめとした職員の方々，京都大学大学院工学研究科材料工学専攻助教 弓削 是貴 先生，技術専門職員 林 豊秀 氏，国村 伸祐氏をはじめとした河合研究室のみなさんに深く御礼申し上げます．

最後に，本研究をまとめるにあたり終始理解し協力してくれた妻詩帆里と二人の子供たちに心からの感謝の意を表します．

研究業績

原著論文

1. 宮内宏哉, 中村知彦, 日置正: “X 線回折法における定量プログラムの精度”, X 線分析の進歩, 37, 247-256 (2006).
2. 宮内宏哉, 山本孝, 中西貞博, 河合潤: “実験室系 X 線吸収分光分析装置を用いる土壌及びプラスチック中クロムの価数評価”, 分析化学, 58, 321-325 (2009).
3. H.Miyauchi, T.Yamamoto, R.Chitrakar, Y.Makita, Z.Wang, J.Kawai and T.Hirotsu: “Phosphate Adsorption Site on Zirconium Ion Modified MgAl-layered Double Hydroxides”, *Topics in Catalysis*, 52, 714-723 (2009).
4. 宮内宏哉, 山本孝, 北垣寛, 中村知彦, 中西貞博, 河合潤: “実験室系 X 線吸収分光分析装置を用いたクロマト皮膜中クロムの価数評価及び X 線光電子スペクトルとの比較検討”, 鉄と鋼, 95, 864-869 (2009).
5. 宮内宏哉, 北垣寛, 中村知彦, 中西貞博, 河合潤: “回折 X 線幅を用いた結晶子サイズの異なる二酸化チタン粉体混合物の評価”, X 線分析の進歩, 41 (2010) (in print).

国際会議での発表

1. H.Miyauchi, T.Yamamoto, R.Chitrakar, T.Hirotsu and J.Kawai: “Structural analysis of Zr^{4+} incorporated MgAl-layered double hydroxides”; *Pre-Symposium of 14th International Congress on*

Catalysis, Kyoto, July 9, 2008.

2. H.Miyauchi and J.Kawai: “Atomic level analysis of chromium in environmental samples”; *7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09*, Hawaii, USA, December 8, 2009.

国内学会等での発表

1. 宮内宏哉, 中村知彦, 中西貞博, 山本孝, 河合潤: “ラボ XAFS 装置を用いたクロメート皮膜中の Cr の価数分析”, 日本分析化学会第 57 年会, 福岡, 2008 年 9 月 10 日.
2. 宮内宏哉, 中西貞博, 山本孝, 河合潤: “実験室系 XAFS を用いた環境試料中クロムの価数評価”, 第 70 回分析化学討論会, 和歌山, 2009 年 5 月 16 日.
3. 宮内宏哉, 北垣寛, 中村知彦, 中西貞博, 河合潤: “回折 X 線幅を用いた結晶子サイズの異なる酸化チタン粉体複合材料の評価”, 第 45 回 X 線分析討論会, 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会, 大阪市, 2009 年 11 月 5 日.

その他の論文

1. H.Miyauchi and J.Kawai: “Atomic level analysis of chromium in environmental samples”; *Proceedings of the 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09*, Hawaii, USA, December 6-11, 2009, 172-173 (2009).
2. 宮内宏哉, 中村知彦, 中西貞博: “工業材料の同時定性・定量分析への X 線回折法の利用に関する研究()”, 京都府中小企業技術センター技報, 35, 41

(2007).

3. 宮内宏哉, 中村知彦, 中西貞博, 山本孝, 河合潤: “工業材料の同時定性・定量分析へのX線回折法の利用に関する研究()”, 京都府中小企業技術センター技報, 36, 30 (2008).

その他の口頭発表

1. H.Miyauchi, T.Yamamoto and J.Kawai: “Quantification of CuO and Cu₂O using XRD and XANES”; *Joint Symposium on Material Science and Engineering for the 21st century*, Hsinchu, Taiwan, October 22, 2007.
2. H.Miyauchi, T.Yamamoto and J.Kawai: “Structural analysis of Zr modified MgAl-layered double hydroxides”; *Joint Symposium on Material Science and Engineering for the 21st century*, Gyeongju, Korea, September 19, 2008.
3. 宮内宏哉, 中村知彦, 中西貞博: “工業材料の同時定性・定量分析へのX線回折法の利用に関する研究()”, 京都府中小企業技術センター2007年度研究発表会, 2007年12月12日.
4. 宮内宏哉, 中村知彦, 中西貞博: “工業材料の同時定性・定量分析へのX線回折法の利用に関する研究()”, 京都府中小企業技術センター2008年度研究発表会, 2008年10月3日.
5. 宮内宏哉, 北垣寛, 中村知彦, 中西貞博: “X線を用いた工業材料の状態別定性・定量の利用に関する研究”, 京都府中小企業技術センター2009年度研究発表会, 2009年10月20日.